N° d'ordre 62

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

PAR

Ali BONAKDAR

LICENCIÉ EN CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ DE TÉHÉRAN (IRAN)

Contribution à l'étude de dérivés cyclopropaniques en série p-menthénique.

Soutenue le 18 juillet 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur ..... *Président*
J. MOULINES, Maître de Conférences } *Examinateurs*
C. FILLIATRE, Docteur ès Sciences. }

— 1969 —

N° d'ordre 62

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

(Mention Sciences)

PAR

Ali BONAKDAR

LICENCIÉ EN CHIMIE
DE L'UNIVERSITÉ DE TÉHÉRAN (IRAN)

Contribution à l'étude de dérivés cyclopropaniques en série p-menthénique.

Soutenue le 18 juillet 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. R. LALANDE, Professeur ..... *Président*
J. MOULINES, Maître de Conférences } *Examinateurs*
C. FILLIATRE, Docteur ès Sciences. }

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire :

M. BRUS

Doyen :

M. VALADE

Professeurs honoraires :

M.	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M.	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M.	MILLOUX	
M.	DANGEARD	
M.	CAU	
M.	GENEVOIS	

Professeurs

M.	BRUS	Chimie
M.	AVEL	Zoologie et physiologie animale
M.	ROUSSET	Physique Générale
M.	ROGER	Mécanique rationnelle
M.	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M.	DUFRESNOY	Mathématiques générales
M.	LAFON	Physiologie générale
M.	BOUNHIOL	Biologie animale
M.	SERVANT	Physique
M.	CALAS	Chimie organique
M.	GAY	Cristallographie et minéralogie
M.	PACAULT	Chimie physique
M.	SCHOELLER	Géologie
M.	DAVID	Physiologie végétale
M.	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M.	CAMBAR	Biologie animale
M.	VIGNEAUX	Géologie
M.	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M.	RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M.	RISS	Mathématiques
M.	GUIZONNIER	Physique
M.	HAGET	Zoologie expérimentale
M.	SEMIROT	Astronomie
M.	CHASTEL	Physique nucléaire
M.	HAGENMULLER	Chimie Minérale
M.	CREAC'H	Biologie animale
M.	LOUDETTE	Mécanique Physique
M.	PATY	Chimie
M.	BORDES	Préhistoire
M.	SECHET	Botanique
M.	BAGANAS	Mathématiques
M.	VALENTIN	Radioélectricité
M.	ENNOUCHI	Géologie
M.	EYME	Botanique
M.	RUAMPS	Physique électronique
M.	FRAINNET	Chimie organique
M.	HOARAU	Chimie physique
M.	MARCHAND	Chimie
M.	LALANDE	Chimie appliquée
M.	GOTTIS	Géologie dynamique
M.	LEMANCEAU	Chimie
M.	CARDO	Psychophysiologie
M.	ROCH	Physique
M.	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	CLASTRE	Cristallographie physique
M.	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M.	VALADE	Chimie organique
M.	SURDIN	Automatique
M.	LABOUESSE	Biochimie
M.	BLONDEL	Mathématiques
M.	SOURISSEAU	Chimie
Mlle	FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M.	CLIN	Géologie
M.	LOCHET	Physique
M.	VINDT	Biologie végétale
M.	REGNIER	Mathématiques
Mlle	LAFFITTE	Physique
M.	DESTRIAU	Chimie
M.	PETIT	Physique Corpusculaire
M.	BARAUD	Chimie Biologique
M.	EMBERGER	Géologie
M.	BOTHOREL	Chimie
M.	CHARRU	Physique
M.	SIMONOFF	Chimie physique
M.	LASCOMBE	Chimie

M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. MENNRATH .....Physique
M. ANDRE ..... Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique
M. MARTINET ..... Calcul infinitésimal
M. N..... Informatique

Maîtres de conférences honoraire -

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences -

M. RIBEREAU-GAYON Pascal ... Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU ..... Physiologie animale
Mme PETIT ..... Physique
M. BERNET ..... Génétique
M. FRESNEL ..... Mathématiques
M. MOYES ..... Géologie
M. LUTZ ..... Botanique
M. MOULINES ..... Chimie
M. MENDES-FRANCE ..... Mathématiques
M. POUCHARD ..... Chimie Minérale
M. SARDOS ..... Physique
M. DUMERY ..... Mécanique
M. GARNIER ..... Biophysique
M. LESCA ..... Mathématiques
M. ARTOLA ..... Mathématiques
M. DRESS ..... Mathématiques
M. BOUARD ..... Biologie végétale
M. DE MAHTAN ..... Mathématiques
M. ABGRALL ..... Physique théorique
M. MINNAERT ..... Physique théorique
M. N ..... Chimie minérale

Conseiller administratif -

M. LLORENS

A la mémoire de mon Père

A ma Mère

A ma Femme

A mes enfants

A Monsieur Robert LALANDE

Professeur
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur Claude FILLIATRE

Maître-Assistant

à la Faculté des Sciences de Bordeaux

A Monsieur le Docteur BEHPOUR

Professeur

à la Faculté de Médecine de Meched (Iran)

Monsieur le Professeur LALANDE, Directeur des Etudes à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Bordeaux et Directeur Adjoint de l'Institut du Pin m'a accueilli dans son service. Après avoir dirigé mon travail au laboratoire, il a accepté de présider mon Jury de thèse. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma respectueuse gratitude ainsi que mes sincères remerciements pour son enseignement et les conseils qu'il m'a prodigués.

Monsieur FILLIATRE, Maître-Assistant m'a guidé et encouragé avec bienveillance dans la réalisation de ce travail. Son aide m'a été précieuse pour la rédaction du mémoire. Il a accepté de faire partie de mon Jury de thèse, je lui exprime ma sincère reconnaissance.

Je remercie très vivement Monsieur MOULINES, Maître de Conférences, pour son enseignement de résonance magnétique nucléaire, et ses conseils dans ce domaine. Je lui exprime ma très vive reconnaissance d'avoir accepté de participer à mon Jury de thèse.

Monsieur le Recteur de l'Université de MECHED, Monsieur le Doyen de la Faculté de Mèdecine et Monsieur le Docteur BEHPOUR ont facilité ma venue en FRANCE, je leur exprime ma respectueuse reconnaissance.

Le Ministère français des affaires étrangères et le Centre International des Stages ont permis la réalisation matérielle de ce stage, je les en remercie sincèrement.

Lors de mes débuts, Monsieur CAZAUX m'a apporté l'aide la plus spontanée et la plus efficace, je l'en remercie très sincèrement.

J'ai toujours trouvé auprès de Monsieur et Madame BOURGEOIS et de Monsieur PETRAUD une aide précieuse pour la résolution des problèmes de spectrographie de masse, de spectroscopie infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. Je les remercie pour la part qu'ils ont prise dans l'interprétation des résultats physicochimiques.

Je ne saurais oublier Mesdames BLANCHARD et DUPUY pour leur collaboration efficace à la réalisation de ce mémoire, ainsi que tout le personnel du laboratoire de Chimie Appliquée.

INTRODUCTION

La synthèse des dérivés cyclopropaniques est aujourd'hui facile par l'intermédiaire des réactions de cycloaddition. En effet, depuis une dizaine d'années on trouve, dans la littérature des exemples de plus en plus nombreux de ce type de réaction dont le mécanisme peut s'expliquer par l'intervention d'un intermédiaire appelé "méthylène" ou "carbène". Ces espèces carbonées divalentes possèdent deux électrons non engagés dans des liaisons, mais sont électrophiles. Ils s'additionnent aux doubles liaisons éthyléniques pour former des dérivés cyclopropaniques.

Les carbènes intermédiaires peuvent intervenir soit à l'état libre, soit par l'intermédiaire d'un carbénoïde. Dans ce dernier cas, une plus grande sélectivité est observée, la réaction secondaire d'insertion étant supprimée. C'est ainsi qu'en 1958, SIMMONS-SMITH ont proposé une nouvelle méthode de synthèse des dérivés cyclopropaniques par l'intermédiaire d'un organizincique formé par action du diiodométhane sur le couple Zn/Cu.

La réaction est sensible aux effets stériques en raison du fait que l'organozincique agit en réalité sous forme d'un complexe.

Dans le cas où l'on se propose de synthétiser directement un dérivé cyclopropanique gem-disubstitué, la réaction précédente ne peut plus s'appliquer car elle ne permet uniquement que l'introduction d'un groupe méthano (CH_2). Il est nécessaire de faire réagir le carbène disubstitué correspondant.

L'hydrogénolyse basique des haloformes conduit aisément aux dihalogénocarbènes. La réaction d'addition du dichlorocarbène et du dibromocarbène permet la synthèse des dérivés cyclopropaniques gem- dichlorés et dibromés.

Dans ces conditions, nous nous sommes proposés dans une première partie d'appliquer la réaction de SIMMONS-SMITH aux carbures p-menthéniques afin de comparer en particulier la réactivité de chacun d'eux en fonction de la substitution de la double liaison et de son encombrement. D'autre part, en essayant de montrer la présence des divers isomères formés, nous avons cherché à mettre en évidence la plus ou moins grande stéréospécificité de la réaction.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié l'addition du dichloro et dibromocarbène, sur les p-menthènes. Les méthodes physicochimiques n'apportant pas toujours d'indications suffisantes sur la nature et la structure des produits d'addition formés, nous avons envisagé d'étudier la réduction des produits dihalogénés et leur transformation en dérivés cyclopropaniques non substitués. La comparaison avec les composés issus de la réaction de SIMMONS-SMITH était alors réalisable, à condition cependant que le mode de réduction utilisé n'altère pas la structure carbonée de la molécule.

Mettant à profit le fait que le cycle en C_3 se comporte à plusieurs égards comme une double liaison, nous avons, dans une troisième partie, entrepris des essais d'hydrogénolyse. En effet, sous l'action de l'hydrogène en présence d'un catalyseur nous avons une ouverture possible du cycle cyclopropanique. Selon celle-ci, nous avons la possibilité d'introduire un substituant méthyle sur la molécule. Cette méthode peut être très aisée lorsqu'on connaît la facilité de formation du cyclopropane à partir d'une oléfine, et de son ouverture ultérieure.

Finalement, nous avons résumé quelques études de spectrométrie de masse qui paraissent confirmer les processus d'ionisation déjà supposés pour d'autres dérivés cyclopropaniques

Le plan de notre étude sera le suivant :

INTRODUCTION

GENERALITES SUR LA SYNTHESE DES DERIVES CYCLOPROPANIQUES

GENERALITES SUR LA REACTION DE SIMMONS-SMITH

TECHNIQUES ET MODE OPERATOIRE

PREMIERE PARTIE

APPLICATION DE LA REACTION DE SIMMONS-SMITH AUX p-MENTHENES

CHAPITRE I : partie théorique
CHAPITRE II : partie expérimentale

DEUXIEME PARTIE

ADDITION DES DIHALOGENOCARBENES AUX p-MENTHENES

GENERALITES
CHAPITRE I : partie théorique
CHAPITRE II : partie expérimentale

TROISIEME PARTIE

HYDROGENOLYSE DES METHANO-1,2 et METHANO-8,9 p-MENTHANES

QUATRIEME PARTIE

ETUDE EN SPECTROMETRIE DE MASSE DES METHANO-1,2 et METHANO-8,9 p-MENTHANES.

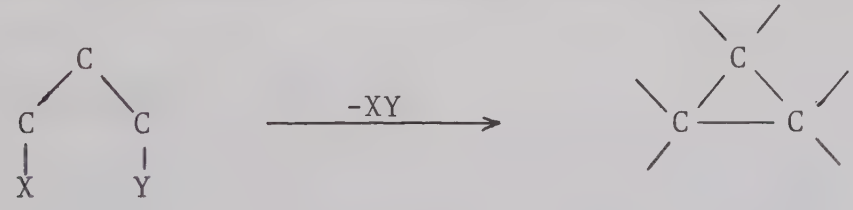
GENERALITES SUR LA SYNTHESE DES DERIVES CYCLOPROPANIQUES

La théorie des tensions de cycle de BAEYER laisse prévoir une tension importante du cycle à trois chaînons qui a, très vraisemblablement retardé la synthèse de ces composés. On a cru, en effet, pendant longtemps que la déformation des angles de liaison du carbone représentait un obstacle difficilement franchissable et que la première synthèse du cyclopropane (1882) constituait déjà un exploit. Cependant, la découverte de nouvelles méthodes de synthèse et notamment les cycloadditions ont participé au développement spectaculaire des composés cyclopropaniques durant les vingt dernières années.

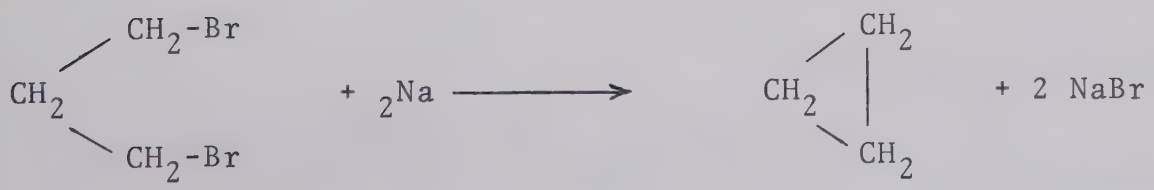
Les méthodes générales de synthèse des dérivés cyclopropaniques peuvent avoir lieu selon trois types de réaction.

I - REACTION D'ELIMINATION

La réaction d'élimination portant sur deux atomes de carbone non contigüs peut engendrer une structure cyclique.

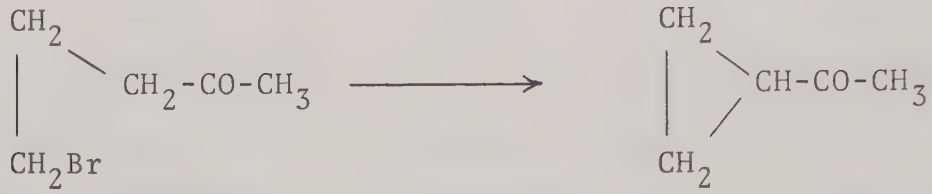


I°) A partir de dérivés dihalogénés-1,3 (généralement dibromés)



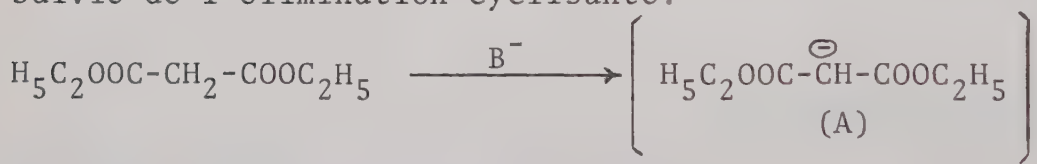
2°) Déhydrohalogénation intramoléculaire

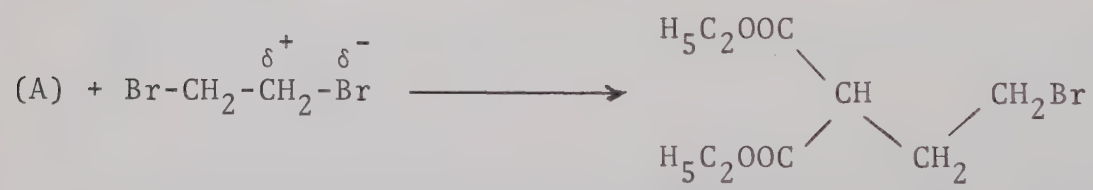
X ou Y représente un atome d'hydrogène. L'arrachement de celui-ci exige une mobilité suffisante ; il faut un méthylène activé.

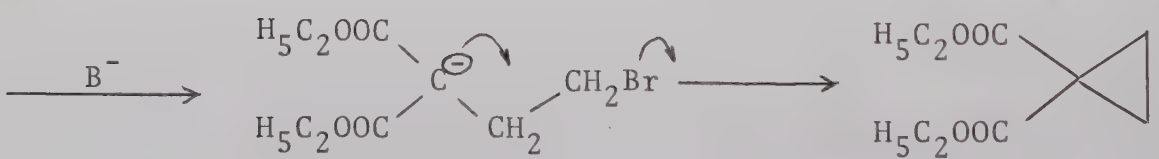


3°) Réaction de substitution suivie d'une élimination : synthèse de Perkin

Alkylation du malonate d'éthyle par le dibromoéthane suivie de l'élimination cyclisante.







II - REACTION D'ADDITION

Les systèmes à carbone divalent présentent un grand intérêt théorique et synthétique. Ils sont constitués par un

atome de carbone relié par deux liaisons de covalence à 2 atomes d'hydrogène (CH_2) ou à deux substituants tels que Cl, Br ($C\Sigma_2$) et possède deux électrons non associés. L'ensemble est électriquement neutre mais électrophile.

Les réactions principales des carbènes sont les insertions dans les liaisons C-H, O-H, C-O et les additions sur les oléfines, les diènes, les acétyléniques et les aromatiques. Ce sont essentiellement ces réactions d'additions qui conduisent aux dérivés cyclopropaniques.

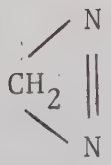
Rappelons les voies classiques de formation des carbènes:

Pour le méthylène ($:CH_2$)

- Photolyse du cétène $CH_2=C=O \longrightarrow :CH_2 + CO$

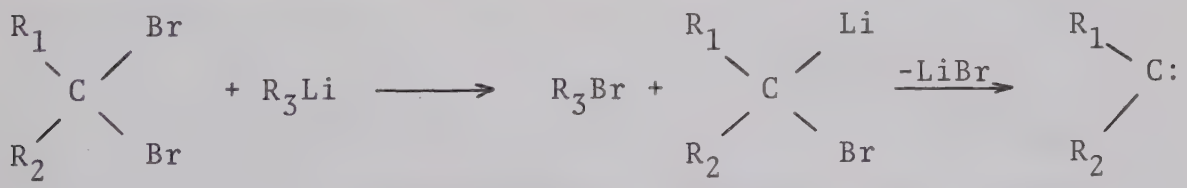
- Photolyse et pyrolyse du diazométhane $CH_2N_2 \longrightarrow N_2 + :CH_2$

- A partir du diazirine (isomère cyclique du diazométhane)



Pour les carbènes ($:C\Sigma_2$)

- α-élimination par un dérivé organolithien (deux étapes).



- Décomposition des tosylhydrazones en milieu basique

$$R_2C{=}N{-}NH{-}SO_2R \xrightarrow{CH_3ONa} R_2C: + N_2 + R{-}SO_2Na + CH_3OH$$

Les espèces carbonées divalentes peuvent se présenter sous deux états électroniques différents :

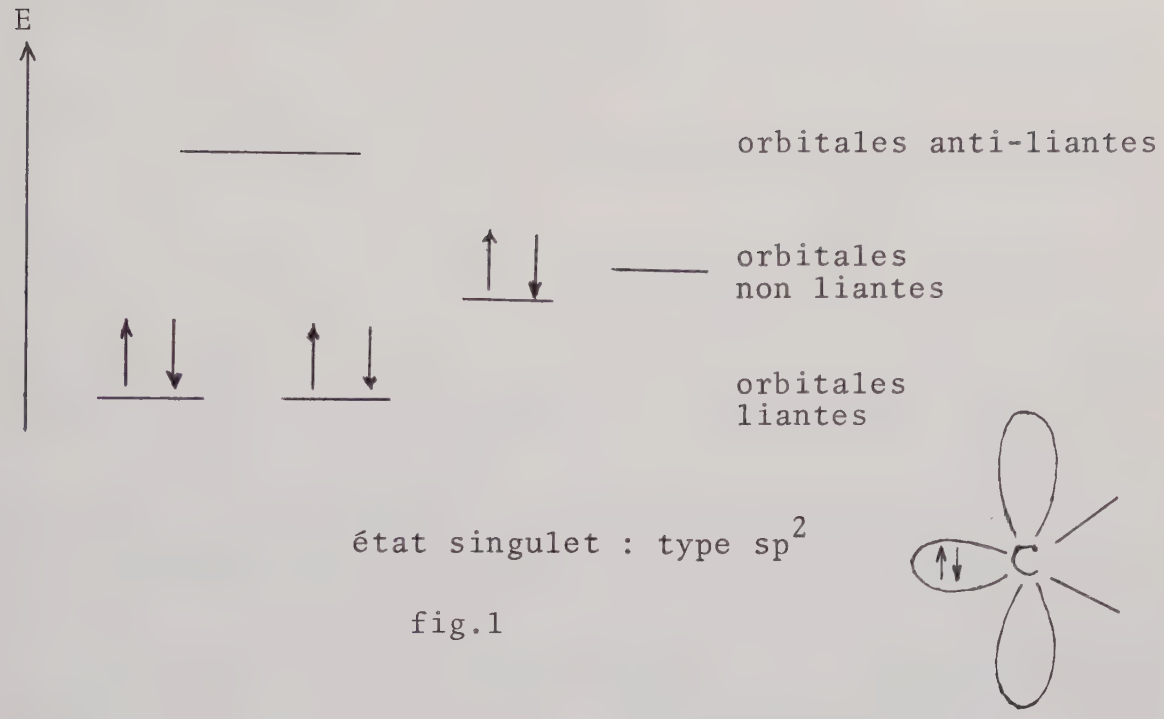
L'état singulet : les deux électrons non engagés dans les liaisons peuvent être appariés (spins antiparallèles). L'atome de carbone possède une configuration du type sp^2 avec une orbitale p libre. (fig. 1).

L'état triplet : les deux électrons avec des spins parallèles occupent chacun une orbitale ; le carbène possède alors un moment angulaire électronique (S=1) et la configuration de l'atome de carbone est du type sp. (fig. 2).

De nombreuses études ont été faites (1) (2) afin de relier l'état de spin du carbène à la stéréospécificité de l'addition. L'état singulet peut conduire à une addition en une étape donc à une réaction stéréospécifique, par contre, pour le carbène à l'état triplet, le passage par un diradical intermédiaire peut entraîner une perte de stéréospécificité.

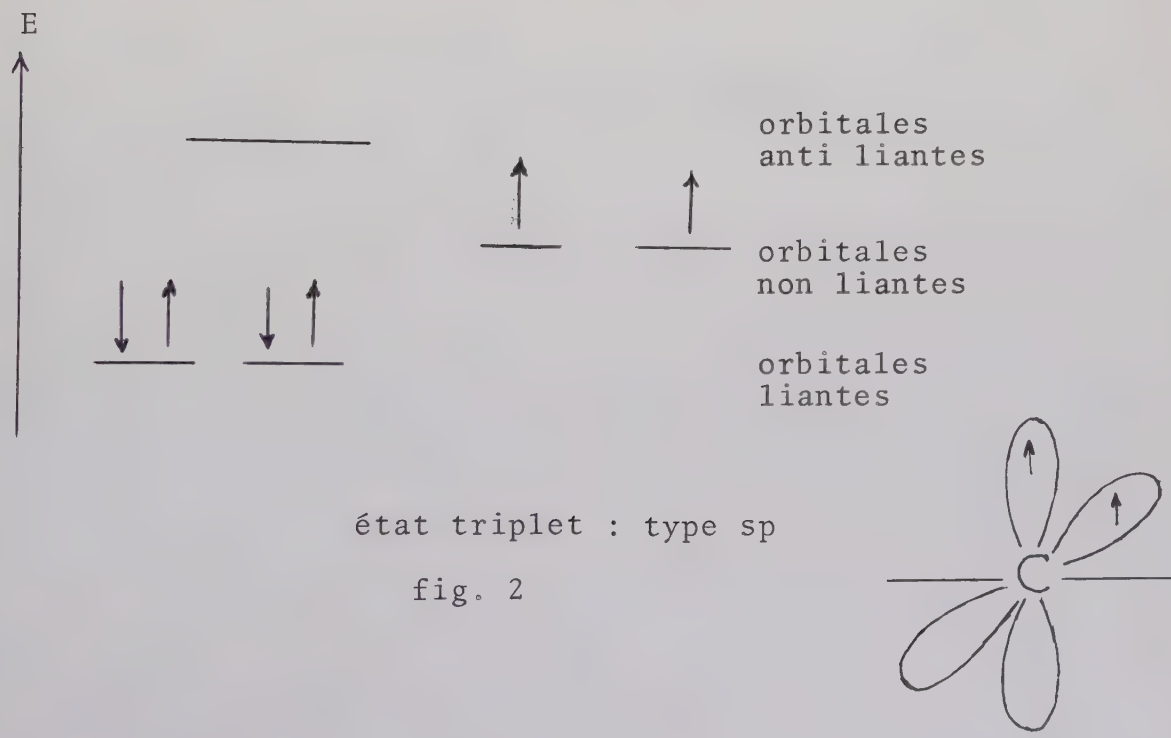
Celle-ci peut également provenir d'une isomérisation géométrique du cyclopropane excité. En effet, la formation de cyclopropane est une réaction exothermique qui libère environ 86 kcal $mole^{-1}$. Cette énergie apparaît tout d'abord dans la molécule sous forme d'énergie de vibration et sera dissipée par collision avec d'autres molécules. Si la réaction a lieu en phase liquide, les molécules sont rapidement stabilisées ; par contre, en phase gazeuse, l'isomérisation qui nécessite une énergie d'environ 65 kcal. peut avoir lieu ce qui entraîne un manque de stéréospécificité de l'addition. Les études de SKELL (3)(4) et FREY (5)(6) en particulier, montrent qu'il faut admettre l'intervention d'un biradical et une interconversion des deux états de spin :

singulet $\rightleftharpoons$ triplet



état singulet : type sp^2

fig.1



état triplet : type sp

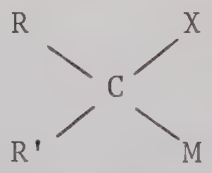
fig. 2

En résumé, la stéréospécificité de l'addition d'un carbène peut résulter de quatre causes :

- la réaction procède par l'intermédiaire d'un carbène libre à l'état singulet.
- le carbène libre triplet peut être formé mais la relaxation de spin est lente comparée à la vitesse d'addition.
- le carbène triplet est un intermédiaire de réaction mais la rotation interne du diradical est lente comparée à la fermeture du cycle.
- la réaction ne procède pas par un carbène libre mais par un carbénoïde qui transfère le méthylène directement sur l'oléfine

III - REACTION DE TRANSFERT

Nous avons indiqué que certains composés organométalliques de structure :



pouvaient conduire à la formation de cyclopropane :

- soit par α-élimination et passage par un carbène libre.
- soit par réaction de transfert de méthylène (R=R'=H). Dans ce dernier cas une grande stéréospécificité est observée et la réaction d'insertion est supprimée. C'est le cas de la réaction de Simmons et Smith.

GENERALITES

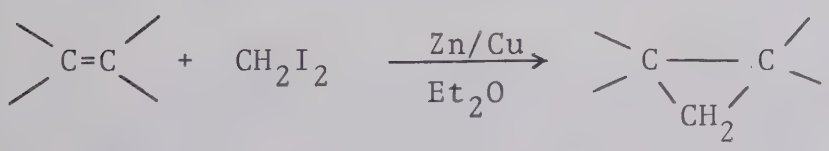
SUR LA REACTION DE SIMMONS-SMITH

Dans la synthèse des cyclopropanes, la formation d'un complexe intermédiaire est désirable pour orienter la compétition entre l'addition et l'insertion. C'est ainsi que la réaction d'insertion est supprimée par décomposition "catalytique" du diazométhane en présence d'halogénure, de dialkylaluminium, de zinc ou de cuivre. Des intermédiaires tels que R_2AlCH_2I et ICH_2ZnI ont été détectés. Ce dernier a également été mis en évidence par EMSCHWILLER (7) par action de I_2CH_2 sur le couple Zn/Cu. En effet, une solution éthérée contenant l'iodure de iodométhylzinc supposé traitée par l'iode et par l'eau donne respectivement CH_2I_2 et CH_3I et le composé minéral attendu. De plus, la solution précédente chauffée au reflux prolongé produit un lent dégagement de quantités importantes d'éthylène, ceci pouvant être attribué à une réaction de couplage.

$$2\ ICH_2ZnI \xrightarrow{\theta} CH_2{=}CH_2 + 2\ ZnI_2$$

$$\xrightarrow{I_2} CH_2I_2 + ZnI_2 \qquad \xrightarrow{H_2O} ICH_3 + Zn(OH)I$$

En 1958, SIMMONS et SMITH (8) (9), mettant à profit l'étude sur les organozinciques ont pu faire la synthèse de composés cyclopropaniques en traitant un alcène par l'iodure de méthylène et le couple Zn/Cu, en présence d'éther anhydre.



Cette réaction présente les caractères suivants :

1°) la sélectivité : d'une part elle n'a lieu qu'avec les doubles liaisons, d'autre part, aucun hydrocarbure isomère, qui serait susceptible de se former si le méthylène libre était un intermédiaire, n'a pas été isolé.

2°) la formation de cyclopropane est stéréospécifique. Lorsque la réaction est réalisée à partir des cis et trans-hexène-3, les diéthylcyclopropanes isomères correspondants sont obtenus.

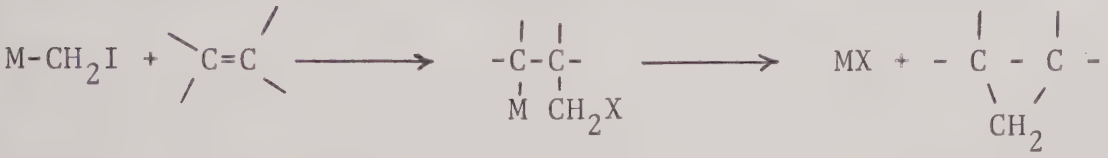
Le composé organozincique intermédiaire peut être isolé en solution éthérée et est stable à température ambiante pendant plusieurs heures. L'addition d'une oléfine provoque une réaction légèrement exothermique accompagnée d'une précipitation lente d'iodure de zinc. Il a été montré que le cuivre ne joue aucun rôle dans la formation du cyclopropane mais sert simplement à activer la surface du zinc métallique pour sa réaction avec I_2CH_2(9).

Ces considérations suggèrent qu'aucun mécanisme par ions carboniums ou radicaux libres ne peut être retenu. Il semble également improbable que la réaction ait lieu par l'intervention d'u méthylène libre.

Il faut donc considérer la formation de cyclopropane comme une réaction de transfert de méthylène, l'espèce réactive étant l'iodure de méthylzinc. En réalité, l'intermédiaire organozincique paraît posséder une structure de polymères dans laquelle ICH_2ZnI représenterait la structure unitaire, et dans laquelle le groupes méthylènes sont accessibles à l'approche des doubles liaisons.

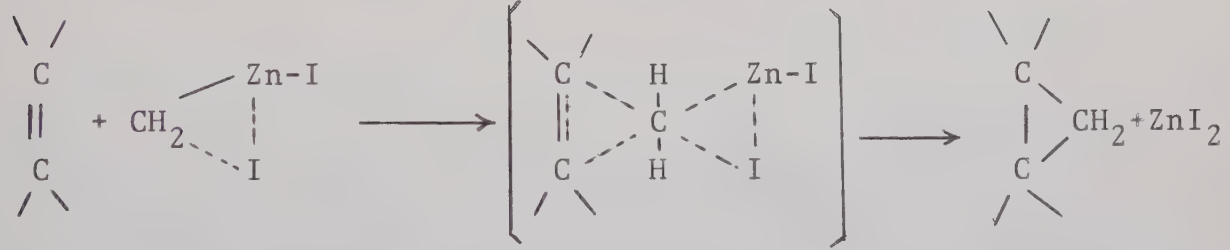
$$2\ ICH_2ZnI \rightleftharpoons (ICH_2)_2Zn\text{-}ZnI_2 \rightleftharpoons \text{polymères}$$

La coordination de l'atome d'iode avec le métal accroît le caractère électrophile du carbone du méthylénique. La formation du cyclopropane peut procéder par addition du composé organométallique à l'oléfine suivit d'une réaction d'α-élimination.



La réaction de formation du cyclopropane étant stéréospécifique, le mécanisme précédent en deux étapes ne paraît pas satisfaisant, puisqu'il impliquerait une stéréochimie bien définie pour chacune des étapes.

Un autre mécanisme impliquant une réaction en une étape avec un état de transition à trois centres semble compatible avec la stéréospécificité de la réaction et le caractère électrophile du carbone de l'organozincique intermédiaire.



La présence de solvant est indispensable et il a été observé que la fonction éther facilite souvent la réaction. Ainsi, l'éther diméthylique de l'éthylène glycol et le tétrahydrofuranne ont été utilisés, mais les meilleurs résultats sont obtenus avec l'éther diéthylique.

Au cours d'une manipulation classique de préparation de dérivés cyclopropaniques, des produits gazeux en faibles quantités étaient recueillis : éthylène, propylène, cyclopropane et méthane. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse des produits en solution éthérée indique qu'à côté du dérivé cyclopropanique accompagnant l'oléfine de départ, on identifie également ICH_3, $(CH_3)_2\underset{H}{\underset{|}{C}}-O-C_2H_5$ et $CH_3-O-C_2H_5$ (10).

TECHNIQUES ET MODE OPERATOIRE

I - TECHNIQUES GENERALES

A - *CONSTANTES PHYSIQUES*

Les points de fusion sont pris au banc chauffant ou au microscope à platine chauffante de KOFLER. Les températures de fusion et d'ébullition ne sont pas corrigées.

Les indices de réfraction sont mesurés à 20° au réfractomètre d'ABBE (Carl Zeiss).

Les mesures de pouvoir rotatoire sont faites avec un polarimètre PERKIN-ELMER 141 sur les composés en solution ($C \neq 0{,}01$ g/cm^3).

B - *ANALYSE CENTESIMALE*

Elle a été déterminée par le Service Central de Microanalyse du C.N.R.S. de Montpellier.

C - *CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE*

Cette technique a été très précieuse pour identifier et doser les constituants d'un mélange, pour vérifier la pureté des composés isolés, pour préparer des échantillons purs.

Les appareils et les colonnes utilisées sont indiqués respectivement dans les tableaux 1 et 2.

Marque et type	Dosage	Gaz Vecteur	Détection
AEROGRAPH VARIAN 1200	Analytique	Azote	ionisation de flamme
AEROGRAPH VARIAN 1520 M.L.T.P.	Analytique	Azote	ionisation de flamme et catharomètre
AEROGRAPH A 700	Préparatif	Hydrogène	catharomètre

Tableau 1

Phase stationnaire	Support solide (granulométrie Mesh)	Taux d'imprégnation	Colonnes		Désignation
			Lm	Dcm	
Silicone SE 30	Chromosorb P 45/60	30	2	0,32	S.E.
Carbowax 20 M	Chromosrob P 60/80	30	2à4	0,32	CX 2
Squalène	Chromosorb W 60/80	20	2à4	0,32	S.Q

Tableau 2

D - SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Les spectres de routine sont enregistrés sur des spectrographes PERKIN-ELMER 137 Infracord (4000-700 cm^{-1}) et PERKIN-ELMER 237 (4000-625 cm^{-1}). Les liquides sont examinés

à l'état pur.

Les spectres de précision sont effectués en solution - sauf indication contraire - sur un spectrographe BECKMAN IR 12 (4000-200 cm^{-1}), équipé de 4 réseaux.

E - *RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE*

Les spectres sont enregistrés sur un spectromètre VARIAN A-60 A fonctionnant sur 60 MHz. Le solvant est en général le tétrachlorure de carbone additionné de 5 % de tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm ou en Hertz par rapport au TMS pris comme référence interne (δ=0); les constantes de couplage sont données en Hertz (Hz).

Dans la plupart des cas, les déplacements chimiques sont mesurés directement après vérification de la linéarité du balayage du champ.

F - *SPECTROGRAPHE DE MASSE*

Les spectres sont enregistrés sur un spectrographe de masse AEI type MS 12. Dans le cas où un mélange de produits est étudié on utilise le couplage chromatographie en phase gazeuse - spectromètre de masse. Dans ce dernier cas la colonne (l=2m Ø = 0,64 cm) est remplie de succinate de polyéthylène glycol sur chromosorb W.

II - MODE OPERATOIRE

On chauffe à reflux, un mélange de composé éthylénique, d'iodure de méthylène, d'éther anhydre et de couple zinc-cuivre dans un appareil parfaitement sec.

1°) *Produits utilisés*

a) Couple zinc-cuivre

Il a été préparé suivant la méthode de SHANK et SCHECHTER (11).

32,8 g (0,5 at.g) de poudre de zinc sont lavés successivement avec :

4 fois 25 cm^3 de solution aqueuse à 3 % d'acide chlorhydrique
4 fois 30 cm^3 d'eau distillée
2 fois 50 cm^3 de solution aqueuse à 2 % de sulfate de cuivre
4 fois 30 cm^3 d'alcool absolu
5 fois 25 cm^3 d'éther anhydre.

Les lavages sont effectués en agitant magnétiquement la poudre placée avec le liquide dans une fiole conique. Puis le liquide surnageant est décanté.

Le lavage à l'acide chlorhydrique doit être rapide pour éviter l'adsorption d'hydrogène sur le zinc, ce qui rendrait difficile les lavages ultérieurs.

Après le dernier lavage, le couple est entraîné avec de l'éther anhydre sur un verre fritté recouvert ensuite d'un verre de montre puis le solvant est éliminé sous léger vide. Il est bon de laisser le couple quelques heures avant l'emploi dans un dessiccateur sous vide en présence d'anhydride phosphorique. Il se présente sous forme d'une poudre grise.

b) Iodure de méthylène

L'iodure de méthylène utilisé est un produit commercial conservé sur paillettes d'argent.

c) Solvant

Le solvant utilisé est l'éther diéthylique séché longuement sur du sodium en fils.

2°) *Appareil*

L'appareil utilisé est composé d'un réacteur conique de capacité convenable auquel on a adapté par l'intermédiaire d'un raccord multiple un réfrigérant ascendant et une ampoule à brome, chacun d'eux étant relié à un desséchant à chlorure de calcium.

Le réacteur est placé dans un bain d'huile posé sur un agitateur magnétique à chauffage électrique réglé au moyen d'un autotransformateur variable.

3°) *Mode opératoire*

Les proportions relatives des réactifs ont une grande importance. Les proportions optimales sont les suivantes :

- hydrocarbure éthylénique ..... 1 mole
- iodure de méthylène ..... 1 mole
- couple Zn/Cu ..... 1 mole
- éther diéthylique ..... 3 moles

Dans le réacteur le couple zinc-cuivre est introduit avec l'éther anhydre et l'iodure de méthylène. Un cristal d'iode est ajouté afin d'initier la réaction. En effet, il se forme de l'iodure de zinc ce qui nettoie la surface du couple et facilite l'action de CH_2I_2 sur le zinc. Le mélange chauffé au reflux du solvant est agité. Une réaction exothermique douce et l'apparition d'une teinte noire indiquent que le complexe organozincique intermédiaire est formé. Le composé éthylénique en solution dans un égal volume d'éther est alors ajouté goutte à goutte.

La réaction de formation du dérivé cyclopropanique est également exothermique. Le terme de la réaction est indiqué par la formation d'iodure de zinc insoluble et par l'apparition d'un dépôt de cuivre métallique qui communique au mélange réactionnel une coloration rouge. Ce dernier est alors versé dans une solution saturée et froide de chlorure d'ammonium afin d'éliminer la majeur

partie de l'iodure de zinc formé. Le mélange est filtré afin de séparer le cuivre métallique.

La solution éthérée séparée par décantation est lavée de la façon suivante :

- 3 fois par 200 cm^3 d'une solution saturée de NH_4Cl
- 3 fois par 200 cm^3 d'une solution saturée de $NaHCO_3$
- 3 fois par 200 cm^3 d'une solution d'eau distillée.

Après séchage sur Na_2SO_4, l'éther est évaporé et le résidu est distillé sous vide.

PREMIERE PARTIE

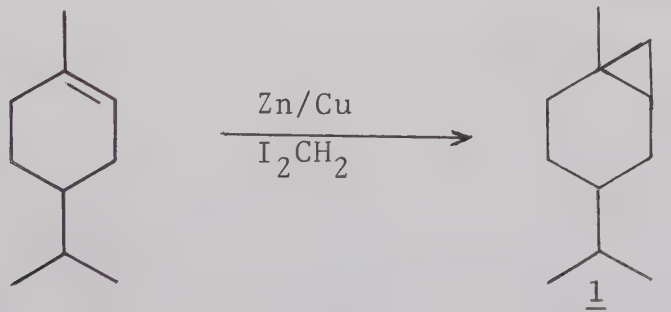
APPLICATION DE LA REACTION DE SIMMONS-SMITH AUX p-MENTHENES

CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

Si les carbures p-menthéniques se comportent comme les autres carbures éthyléniques, la réaction de Simmons-Smith, procédant par transfert de méthylène, doit conduire à des carbures bicycliques par remplacement de la double liaison par un groupe méthano fixé à deux carbones contigüs. Le carbure bicyclique obtenu est identifié par ses constantes physiques, et se référant à l'étude de LIEBMAN et GUDZINOWICZ (12) par son spectre infrarouge (vibration de valence et déformation du cycle) ainsi que par son spectre de résonance magnétique (massif complexe entre 0,1 et 0,7 ppm) et par spectrométrie de masse.

Dans le cas du *p-menthène-1* (carvomenthène) on doit obtenir le méthano-1,2 p-menthane, 1.



1

Le carbure bicyclique présente une isomérie géométrique ; il peut exister sous deux formes cis et trans selon la position respective du méthyle en 1 et de l'isopropyle en 4. La séparation des deux isomères n'a pas pu être réalisée.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire du produit cyclopropanique présente 2 doublets centrés à 0,80 et 0,83 ppm (J = 6 Hz) attribuables au groupe isopropyle. Ce résultat peut

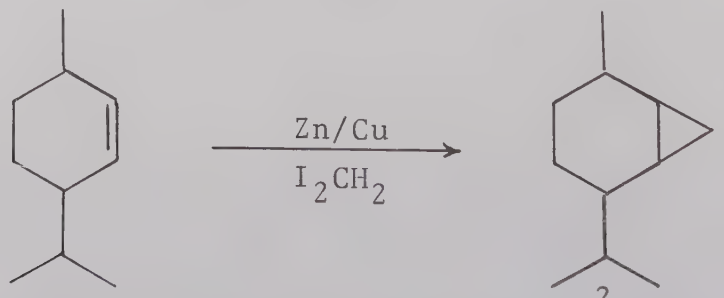
être expliqué soit par la présence d'un atome de carbone asymétrique en 4, soit par un mélange des deux isomères. Cette dernière hypothèse paraît la plus vraisemblable car on observe :

- en chromatographie en phase gazeuse deux pics mal séparés mais approximativement de même surface,
- en spectrographie infrarouge deux bandes à 1010 et 1020 cm^{-1}, région de déformation du cyclopropane. De plus, une étude par spectrométrie de masse couplé au chromatographe indique que les deux pics correspondent à deux produits de masse 152.

Ces observations, ainsi que la modification dans l'intensité des doublets constatée à partir d'un mélange différent des isomères supposés (v. réduction des dérivés cyclopropaniques dichlorés) nous permettent de penser que le produit obtenu par la réaction de Simmons-Smith sur le p-menthène-1 correspond vraisemblablement aux cis et trans méthano-1,2 p-menthanes en quantités comparables.

Ce résultat n'est pas surprenant, aucune gêne stérique n'intervenant, la réaction de transfert de méthylène n'est pas stéréospécifique.

Dans le cas du *p-menthène-2* on doit obtenir le méthano-2 p-menthane, 2.



2

La méthode de préparation du p-menthène-2 par détosylati du tosylate de menthyle est décrite par HUCKEL (13) comme conduis uniquement à l'isomère trans. Dans ces conditions, la réaction de

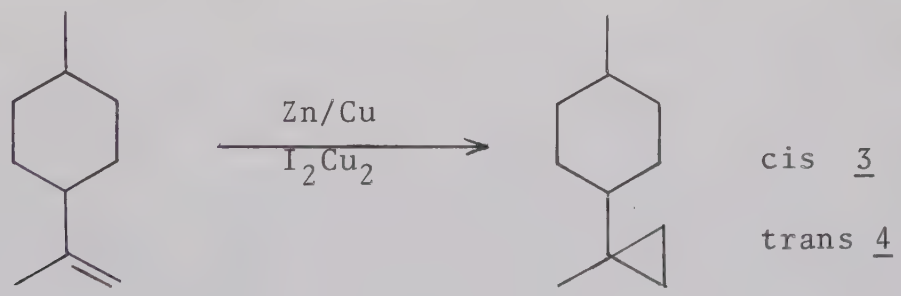
Simmons-Smith doit conduire à 2 stéréoisomères.

Après purification par chromatographie en phase gazeuse préparative sur SE 30 à 145°, le produit cyclopropanique présente en chromatographie analytique deux pics inégaux correspondants à deux produits de masse 152. Le spectre de résonance magnétique nucléaire possède des signaux complexes entre 0,1 et 0,7 ppm et le spectre infrarouge des bandes d'absorption dans les régions des 3000, 1010 et 890 cm^{-1}, ce qui indique qu'il s'agit bien du composé cyclopropanique attendu. Nous sommes donc vraisemblablement en présence des deux isomères du méthano-2,3 p-menthane.

Contrairement au p-menthène-1 les pourcentages des deux pics ne sont pas identiques. Un effet stérique dû aux groupes méthyle et isopropyle peut intervenir lors de la réaction de transfert de méthylène qui aurait lieu préférentiellement d'un côté de la molécule.

Diverses expériences montrent que le rendement en produit cyclopropanique établi par chromatographie en phase gazeuse est maximum (28 %) après 4 jours de réaction.

Dans le cas des *cis et trans p-menthènes-8*, on doit obtenir les cis et trans méthano-8,9 p-menthanes 3 et 4.



La structure des méthano-8,9 cis et trans p-menthanes est confirmée par des études physico-chimiques :

- en spectroscopie infrarouge chacun des isomères présente des bandes d'absorption à 3070, 3000, 1010 et 888 cm^{-1} correspondante au cycle en C3.

- en spectrométrie de masse, on trouve le pic moléculaire à m/e =152
- en résonance magnétique nucléaire la différence entre les deux isomères apparaît nettement comme dans le cas des hydrocarbures oléfiniques de départ.

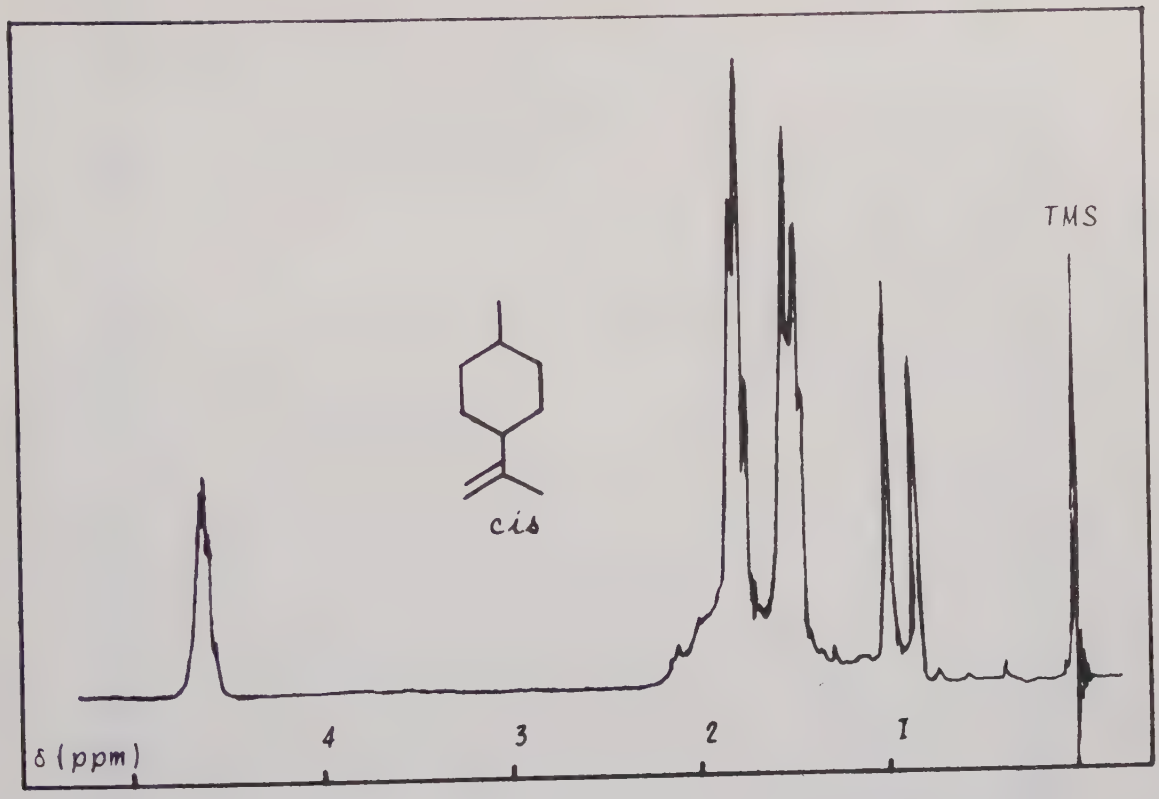
En effet, dans le cas des isomères cis, le méthyle 7 est en position axiale ; il apparaît sous forme d'un doublet centré à 0,95 ppm bien résolu. Pour l'isomère trans, il est en position équatoriale ; le doublet correspondant centré à 0,90 ppm est mal résolu. L'élargissement des signaux provient du fait que l couplage entre protons axiaux sont plus élevés. Cette observation permet de confirmer l'isomérie cis ou trans des dérivés cyclopropaniques séparés par chromatographie préparative.

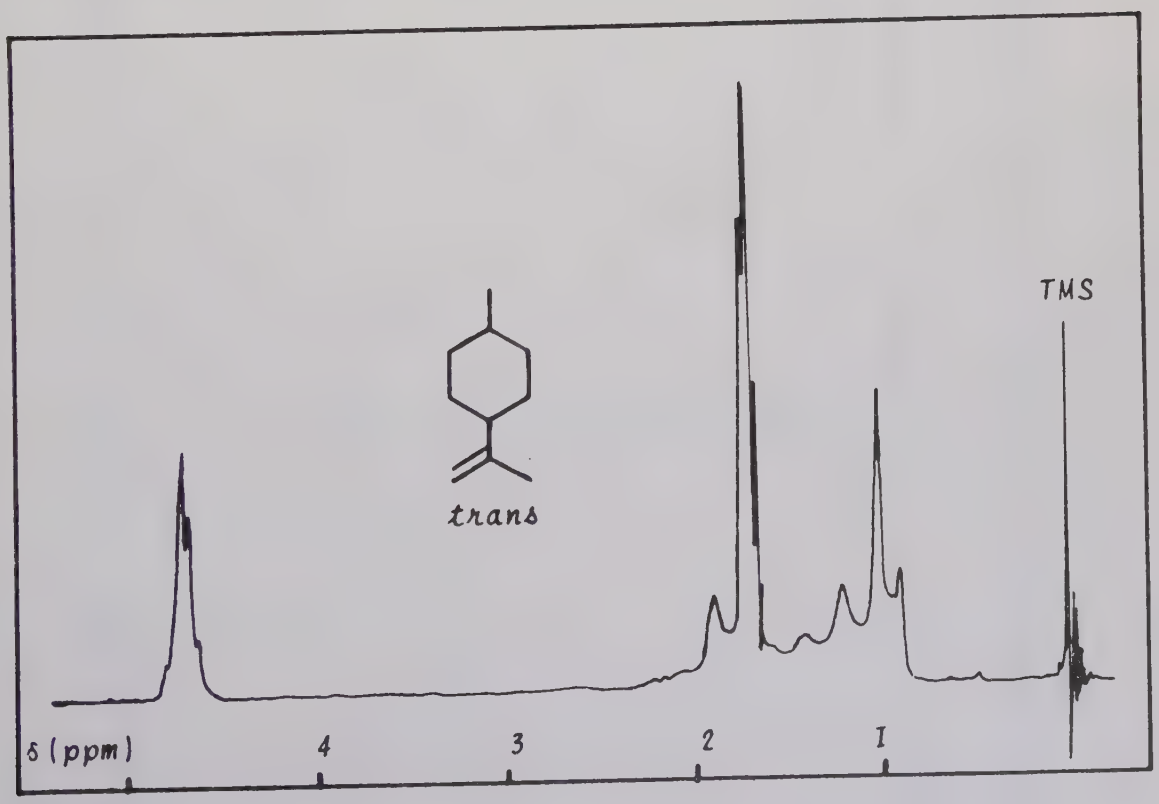
Comme dans le cas du p-menthène-1, le rendement en dérivé cyclopropanique est de 63 % par rapport à l'oléfine de départ.

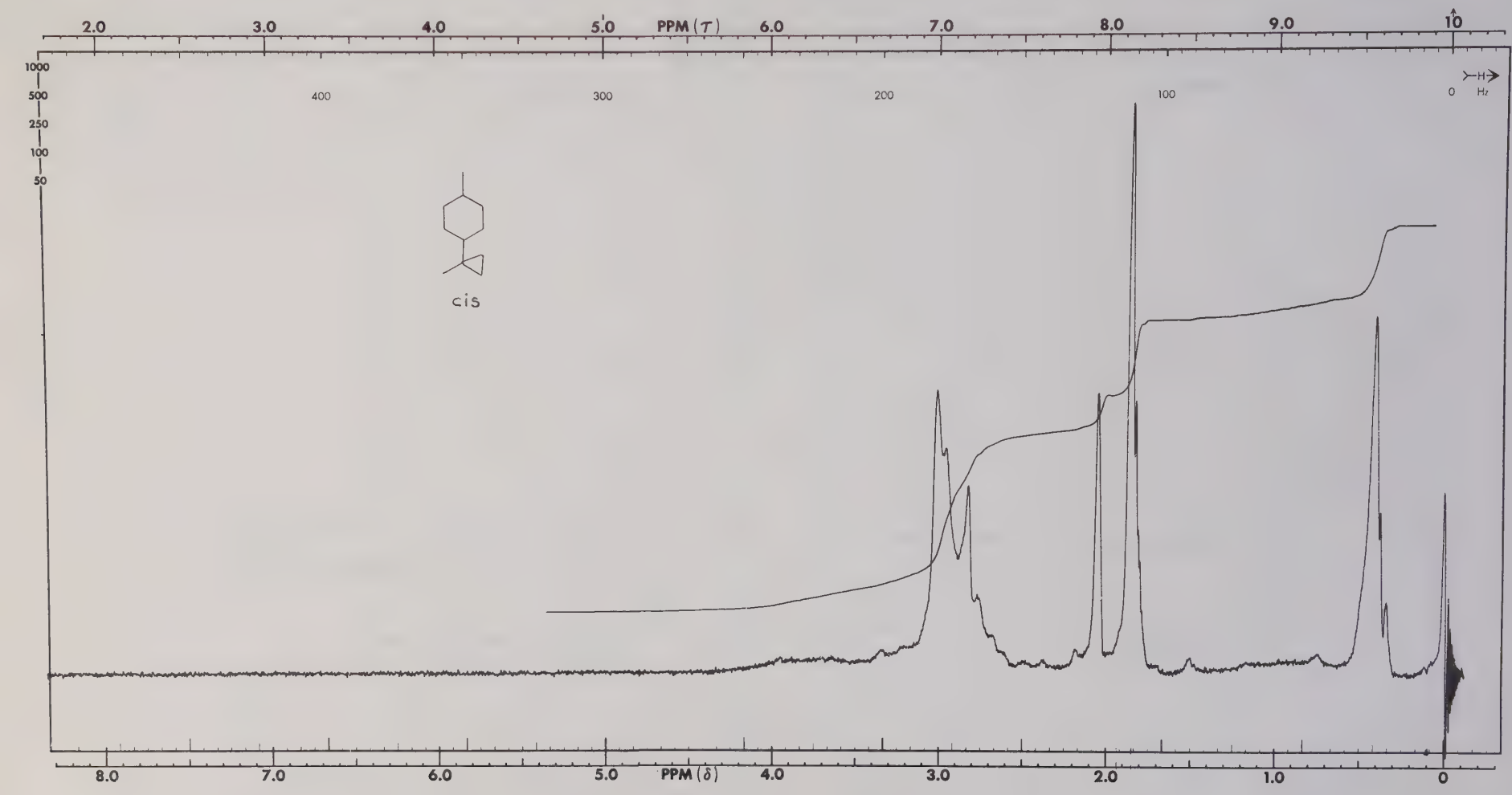
En résumé, la réaction de Simmons-Smith, appliquée aux p-menthènes conduit aux dérivés cyclopropaniques correspondants. Dans le cas du p-menthène-1 et des p-menthènes-8 le rendement est identique (63 %) tandis que pour le menthène-2 il est beaucoup plu faible (28 %). Ce résultat peut s'expliquer par l'influence stéri- que et électronique des substituants. Le rendement est élevé lorsque la double liaison est substituée par un groupe méthyle qu augmente la densité électronique sans augmenter l'effet stérique. Par contre, dans le cas du p-menthène-2, le rendement est abaissé par l'intervention de l'effet stérique des substituants ainsi que par l'influence électronique négligeable.

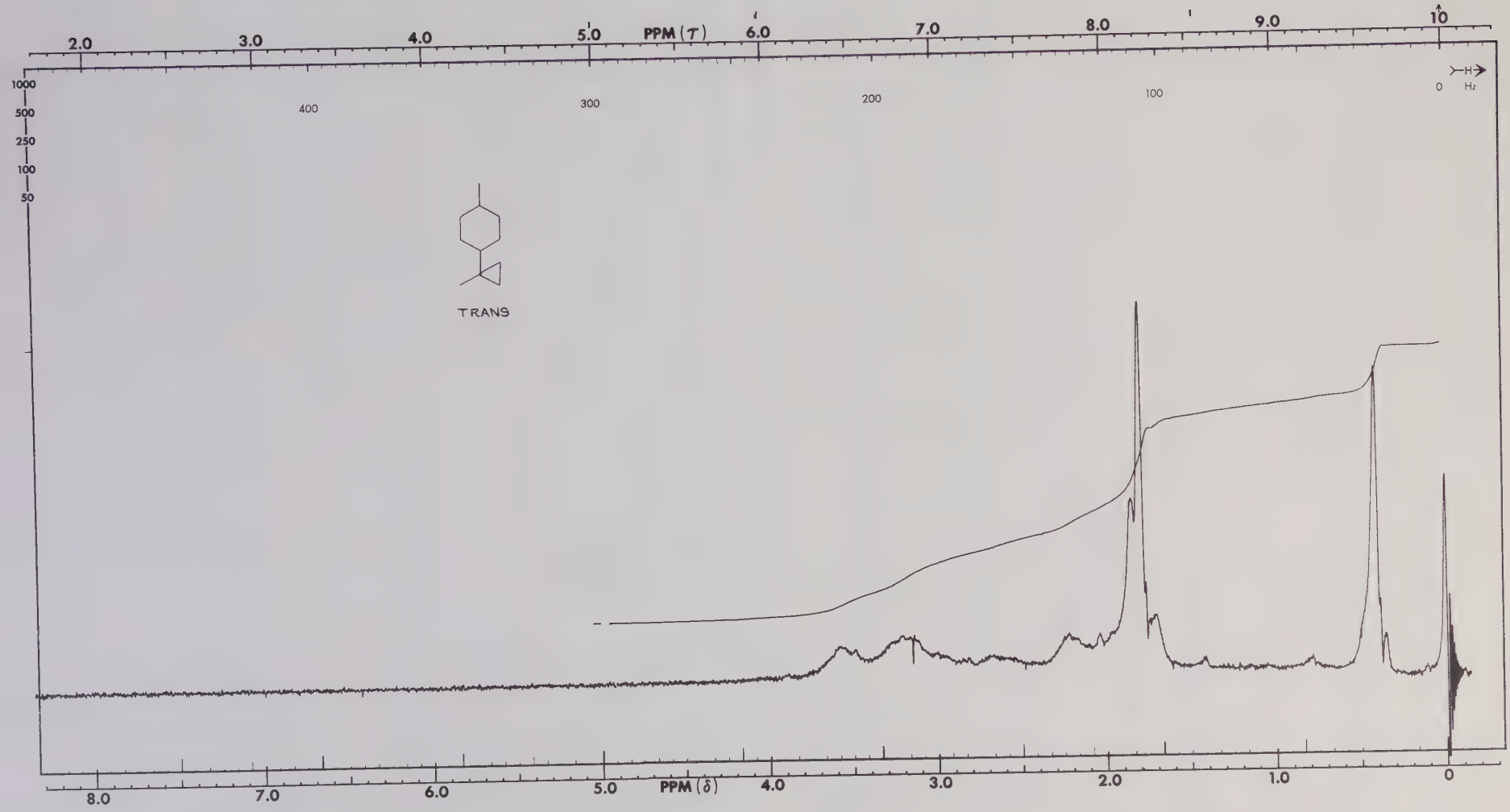
Lorsque la réaction de Simmons-Smith est réalisée sur le hydrocarbures à double liaison intracyclique la présence des deux isomères possibles a été confirmée par R.M.N. Pour le méthano-1,2 p-menthane les isomères sont en quantité comparable tandis que pour le méthano-2,3 une entrée préférentielle du carbénoïde peut rendre compte de la plus grande importance de l'un d'entre eux.

Spectres de RMN des cis et trans p-menthènes-8






2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Hz
cis
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Hz
TRANS
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

I - LE CARVOMENTHENE

A - PREPARATION DU CARVOMENTHENE

Le carvomenthène peut être préparé par hydrogénation de certains carbures terpéniques naturels (phellandrène, limonène).

Pour notre part, nous l'avons obtenu par hydrogénation ménagée du limonène suivant la technique décrite par J. COLONGE et E. DUROUX (14).

Le limonène s'hydrogène rapidement en carvomenthène tandis que l'hydrogénation de ce dernier en p-menthane est beaucoup plus lente. Comme il est difficile de séparer le limonène et le carvomenthène par distillation fractionnée, alors que le carvomenthène et le p-menthane se séparent aisément, on poursuit l'hydrogénation jusqu'à ce que le limonène ait complètement disparu. On suit facilement l'évolution de la réaction en notant le volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps. Après avoir éliminé le catalyseur par filtration, l'addition d'eau à la solution alcoolique provoque la séparation du carvomenthène qui est décanté puis séché sur $CaCl_2$. Par distillation, on recueille 108 g de carvomenthène (Rdt = 78 %) à partir de 136 g (1 mole) du limonène.

Constantes physiques

Eb_{20} = 73-74°C ; n_D^{22} = 1,4522 ; d_4^{20} = 0,817 ; $(\alpha)_D$ = + 82°

B - REACTION DE SIMMONS-SMITH SUR LE CARVOMENTHENE

Réactifs utilisés :

- 33 g (0,5 atome-g) de couple zinc-cuivre
- 69 g (0,5 mole) de carvomenthène
- 111 g (1,5 mole) d'éther anhydre
- 134 g (0,5 mole) de diodométhane

La réaction est conduite de la manière habituelle. Au bout de 30 heures une teinte rougeâtre apparaît. Après hydrolyse, extraction à l'éther et distillation du solvant le produit brut de la réaction est obtenu (72 g).

La distillation permet de séparer 2 fractions qui sont étudiées en chromatographie en phase gazeuse.

1ère fraction : Pds = 42 g

Eb_{25} = 80-82°C ; n_D^{20} = 1,4555 ; $(\alpha)_D$ = +53,7°

Cette fraction contient un mélange de carbure de départ et de dérivé cyclopropanique.

2ème fraction : Pds : 23 g

Eb_{25} = 82-84°C ; n_D^{20} = 1,4570 ; $(\alpha)_D$ = +46°

Cette fraction correspond au dérivé cyclopropanique pratiquement pur.

Le résidu (7g) est indistillable.

Le dérivé cyclopropanique pur est obtenu à partir de la 2ème fraction par chromatographie en phase gazeuse préparative sur une colonne de SE 30 (longueur 6m, diamètre 0,96 cm) à 145°C.

Le méthano-1,2 p-menthane présente les caractéristiques suivantes :

Constantes physiques

Eb_{23} = 84°C ; n_D^{20} = 1,4559 ; d_4^{20} = 0,8375 ; $(\alpha)_D$ = +42,5°C

RM calc. : 49,29 ; obs. : 49,34

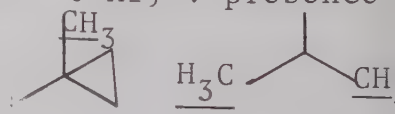
L'incrément de structure du cycle en C3 est égal à 0,7 (15).

Analyse : $C_{11}H_{20}$, Calc. % : C 86,84 H 13,16
Tr. : 86,90 13,13

Infrarouge : on note dans le spectre infrarouge la disparition des bandes d'absorption dues à l'insaturation et la présence de nouvelles bandes à :
3060 cm^{-1} ; 1010 cm^{-1} et 1020 cm^{-1}; 853 cm^{-1}, 865 cm^{-1} et 884 cm^{-1} correspondantes à la structure cyclopropanique.

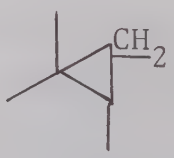
Résonance Magnétique Nucléaire : le spectre de résonance magnétique nucléaire du méthano-1,2 p-menthane présente :

- 2 doublets centrés à 0,83 ppm et 0,80 ppm (J = 6 Hz) : présence de deux isomères (6 protons).



- 1 singulet à 1,02 ppm : (1 proton)

- 1 système complexe entre 0,1 et 0,7 ppm :



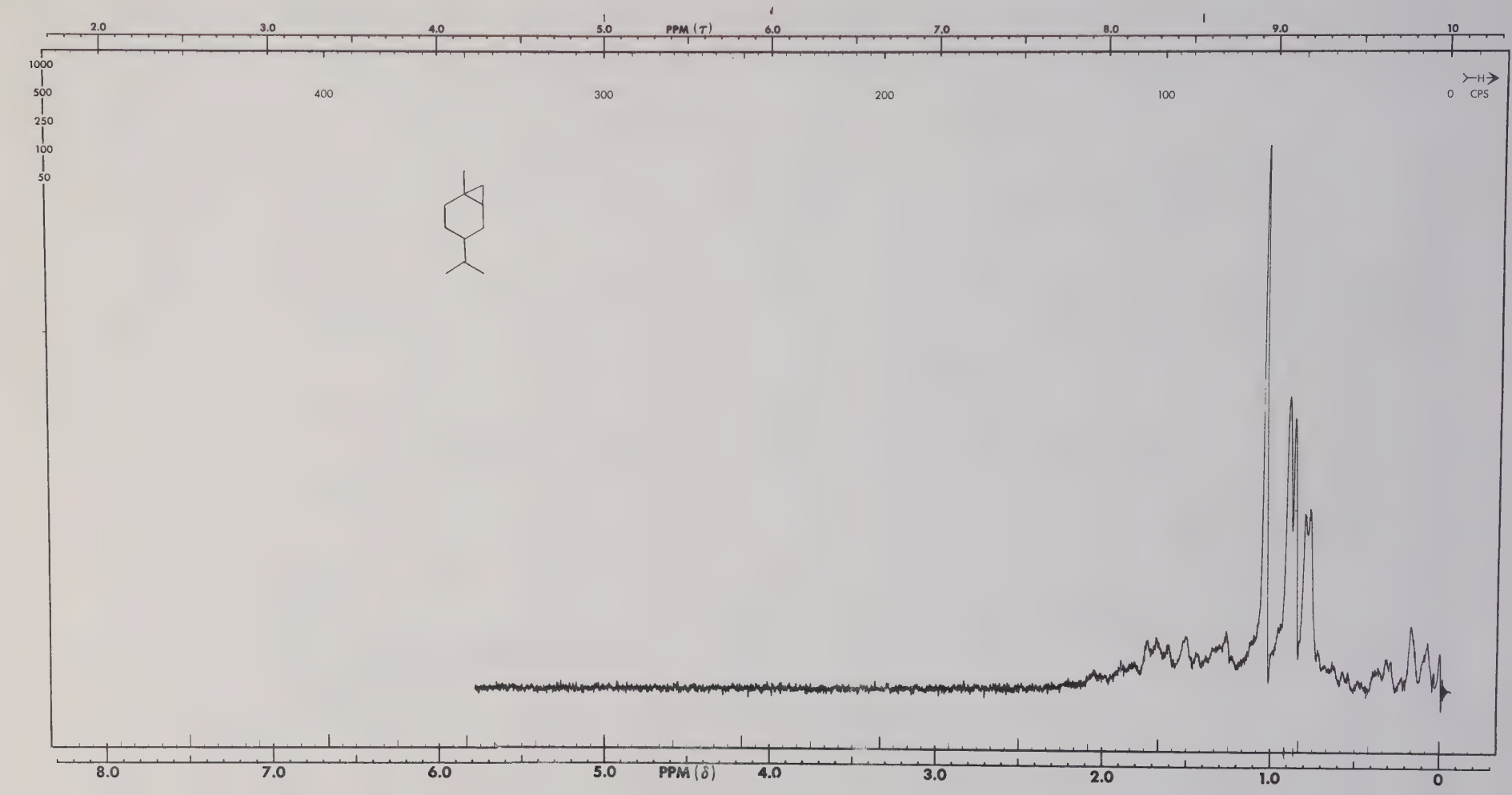
Spectrométrie de masse

On note le pic moléculaire à m/e = 152

Chromatographie en phase gazeuse

Le chromatogramme du méthano-1,2 p-menthane réalisé sur une colonne de squalène à 80°C présente 2 pics mal séparés.

3100
2800
1100
1000
900
800 cm-1
3060
2994
1020
1010
884
865
853
1020
910
800

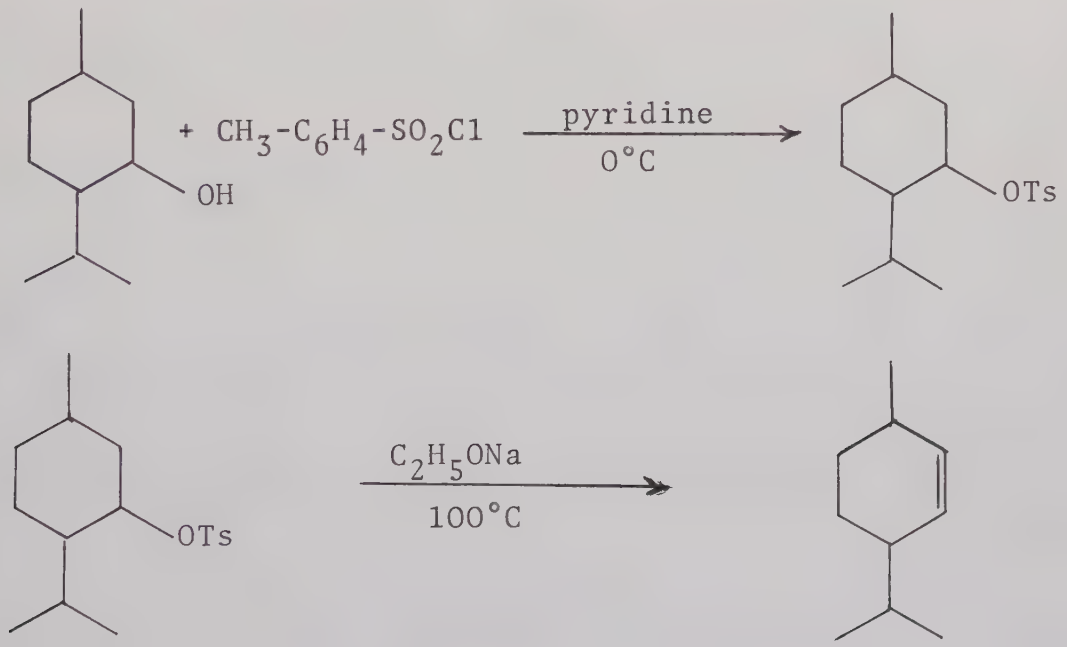

2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
H
0 CPS
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0

II - p-MENTHENE-2

A - PREPARATION DU p-MENTHENE-2

1°) PRINCIPE

Le p-menthène-2 est préparé par l'intermédiaire du tosylate de menthyle selon la méthode décrite par W. HUCKEL et W. TAPPE (13).



2°) REACTIFS

a) Purification du chlorure de l'acide p-toluène sulfonique

Le produit commercial doit être recristallisé dans un mélange éther de pétrole-benzène et est conservé à l'abri de l'humidité.

b) Alcool éthylique anhydre (16)

On ne peut pas éliminer totalement l'eau contenue dans l'alcool éthylique absolu du commerce par la seule action du sodium.

En effet, la soude formée entraîne la réaction équilibrée suivante :

$$C_2H_5OH + NaOH \rightleftharpoons C_2H_5ONa + H_2O$$

L'addition d'un ester d'éthyle lourd (succinate ou phtalate) permet d'éliminer la soude du milieu, rendant celui-ci parfaitement anhydre (0,01 % d'eau).

$$C_2H_4(COOC_2H_5)_2 + 2\ NaOH \longrightarrow C_2H_4(COONa)_2 + 2\ C_2H_5OH$$

Dans un ballon de 2 litres contenant 1,5 l d'alcool éthylique absolu du commerce, 10 g de sodium en petits morceaux sont introduits peu à peu. Lorsque tout le sodium a réagi, 40 g de phtalate d'éthyle purs sont ajoutés et le mélange est porté au reflux pendant 2 heures. Par distillation, l'alcool anhydre est obtenu.

c) Pyridine anhydre

La pyridine utilisée est fraîchement distillée sur KOH

3°) *MODE OPERATOIRE*

a) Préparation du tosylate de menthyle

Dans un ballon de 1 litre à quatre tubulures latérales équipé d'un agitateur, d'un thermomètre à alcool et d'un réfrigérant à reflux contenant 156 g (1 mole) de menthol dissous dans 400 cm^3 de pyridine anhydre, en maintenant la température à 0°C,

on ajoute par petites portions 210 g (1,1 mole) de chlorure de tosyle. Le mélange est ensuite agité une nuit puis versé dans 2700 cm^3 d'une solution chlorhydrique (2100 cm^3 d'eau et 600 cm^3 d'HCl concentré). Le tosylate de menthyle précipite. Après plusieu lavages à l'eau et essorage, le produit est recristallisé dans le méthanol. (F = 94°C).

b) Préparation du trans p-menthène-2 (13)

Dans un ballon de 1000 cm^3 à 3 tubulures équipé d'un agitateur, d'un entonnoir à poudre et d'un réfrigérant à reflux, introduire 500 cm^3 d'éthanol absolu. Agiter et ajouter 49 g de sodium coupés en morceaux. Lorsque tout le sodium a réagi, porter le mélange réactionnel à 100°C et ajouter par petites fractions 150 g de tosylate de menthyle. Après addition, agiter pendant 18 heures à 100°C, et laisser reposer deux jours à température ambiante. Le milieu réactionnel se prend en masse, (couleur brune à la surface, blanche au-dessous) ; reprendre avec le minimum d'eau Extraire à l'éther, sécher sur Na_2SO_4, évaporer l'éther et distiller sous atmosphère d'argon.

Deux opérations identiques à la précédente donnent 96 g de trans p-menthène-2 (Rdt = 70 %).

Eb_{26} = 74-75°C ; n_D^{20}= 1,4500 ; d_4^{20}= 0,823 ; $(\alpha)_D$= +131,5

B - REACTION DE SIMMONS-SMITH SUR LE p-MENTHENE-2

Réactifs utilisés :

- 18 g (0,27 atome-g) de couple zinc-cuivre
- 34,5 g (0,25 mole) de p-menthène-2
- 55 g (0,75 mole) d'éther anhydre
- 70 g (0,27 mole) de diiodométhane.

Après 90 heures de réaction, le milieu réactionnel est devenu rougeâtre et la réaction est arrêtée. Le traitement habituel conduit à 33 g de produit brut.

La distillation permet de séparer 3 fractions qui sont étudiées en chromatographie analytique sur colonne SE 30 et Carbowax 20 M.

1ère fraction : Pds : 21 g, p-menthène-2
Eb_{25} = 70-80°C ; n_D^{20} = 1,4470

2ème fraction : Pds : 4 g, p-menthène-2 + dérivé cyclopropanique
Eb_{25} = 80-84°C ; n_D^{20} = 1,4520

3ème fraction : Pds : 3 g, p-menthène-2 + dérivé cyclopropaniqu
Eb_{25} = 85-93°C ; n_D^{20} = 1,4600

Résidu : indistillable P = 5 g

Le produit cyclopropanique est séparé des fractions 2 e par chromatographie préparative sur colonne SE 30 (6 m de longueu le méthano-2,3 p-menthane présente les caractéristiques suivantes

Constantes physiques

Eb_2 = 49-50°C ; n_D^{20} = 1,4571 ; d_4^{20} = 0,8382 ; $(\alpha)_D$ = +72,70

RM calc. : 49,29 ; obs. : 49,39

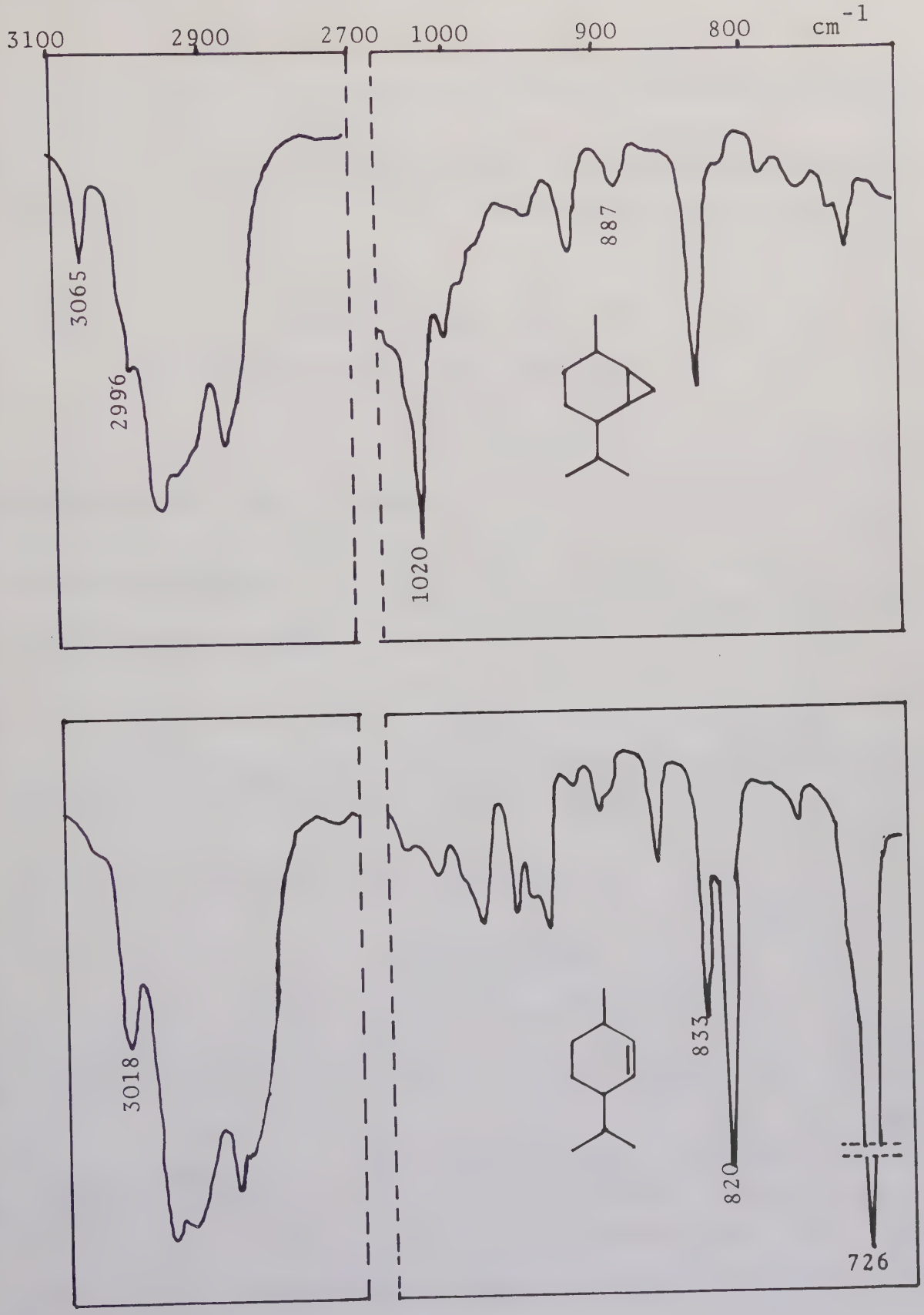
Analyse : $C_{11}H_{20}$, Calc. % : C 86,84 H 13,16
Tr. : 85,71 12,97

Spectrométrie de masse

On note le pic moléculaire à m/e = 152

Infrarouge

Le spectre infrarouge ne présente plus les bandes dues l'insaturation à 820 et 833 cm^{-1}, mais des nouvelles à 3065, 1020 et 887 cm^{-1} correspondant au cycle en C3.


3100
2900
2700
1000
900
800
cm-1
3065
2996
1020
887
3018
833
820
726

Résonance magnétique nucléaire

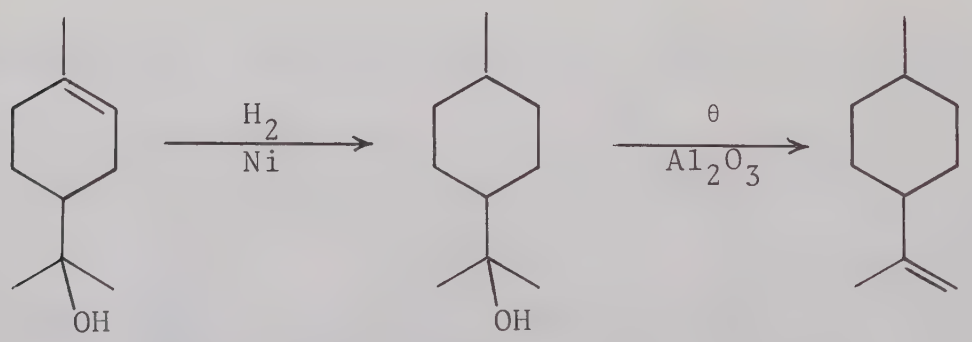
Le spectre de résonance magnétique nucléaire présente en particulier des signaux complexes entre 0,1 et 0,8 ppm attribués aux protons cyclopropaniques.

III - p-MENTHENES-8 CIS ET TRANS

A - PREPARATION DES p-MENTHENES-8

1°) PRINCIPE

Déshydratation du p-menthanol-8 obtenu par hydrogénation de l'α-terpinéol (p-menthène-1 ol-8) par chauffage de l'alcool sur alumine. Cette déshydratation n'étant pas univoque une purification ultérieure sera nécessaire (17).



2°) MODE OPERATOIRE

100 g de p-menthanol-8, obtenu par hydrogénation sous pression en présence de nickel de Raney, et 200 g d'alumine neutre (Woelm) sont chauffés au reflux pendant une heure. Après refroidissement, l'alumine est extraite avec 300 cm^3 d'éther. La solution obtenue est séchée, puis après élimination du solvant et distillation du produit, on recueille 70 g (Rdt = 78,5 %) de carbures possédant les caractéristiques suivantes :

Eb_{20} = 73-75°C ; n_D^{20} = 1,4530 ; d_4^{20} = 0,8182 ; $(\alpha)_D$ = 0

Le résidu de la distillation est formé de p-menthanol-8 non déshydraté.

L'analyse en chromatographie en phase gazeuse du produit déshydraté indique la présence de 4 pics :

- p-menthène-3 traces
- trans-p-menthène-8 40 %
- cis-p-menthène-8 50 %
- p-menthène-4,8 10 %

La chromatographie préparative permet d'isoler les deux isomères. Leur identification a été réalisée par hydrogénation et comparaison au cis et trans p-menthanes.

Cis-p-menthène-8

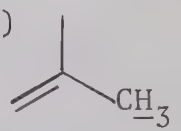
Constantes physiques

$n_D^{20} = 1,4574$; $d_4^{20} = 0,8278$; $(\alpha)_D = 0$

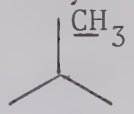
Spectre infrarouge : on note la présence de bandes dues à l'insaturation vers : 3000 cm^{-1}, 1630 cm^{-1} et 890 cm^{-1}.

Spectre de résonance magnétique nucléaire

- 1 massif à 4,67 ppm : protons éthyléniques (2 protons)
- 1 signal à 1,7 ppm (3 protons) : méthyle en 10



- doublet centré à 0,95 ppm (J = 6,5 Hz) (3 protons) : méthyle en 7 .



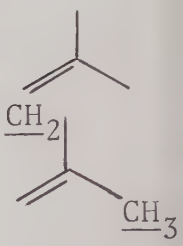
Trans-p-menthène-8

Constantes physiques

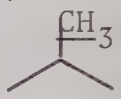
$n_D^{20} = 1,4497$; $d_4^{20} = 0,8168$; $(\alpha)_D = 0$

Spectre Infrarouge : on note la présence de bandes dues à l'insaturation vers : 3000 cm^{-1}, 1630 cm^{-1} et 890 cm^{-1}.

Spectre de résonance magnétique nucléaire :

- 1 massif à 4,62 ppm : protons éthyléniques (2 protons) 

- 1 signal à 1,7 ppm (3 protons) : méthyle en 10;

- 1 doublet mal résolu centré à 0,9 ppm (J = 4,5 Hz) : méthyle en 

B - REACTION DE SIMMONS-SMITH SUR LES p-MENTHENES-8

Réactifs utilisés :

- 8,6 g (0,13 atome-g.) de couple zinc-cuivre
- 14 g (0,1 mole) de p-menthène-8 cis et trans.
- 26 g (0,35 mole) d'éther anhydre
- 35 g (0,13 mole) de diiodométhane.

Après 48 heures, la réaction est arrêtée. 14 g de produit brut sont recueillis. La distillation permet de séparer 3 fraction

1ère fraction : Pds = 2 g p-menthène-8

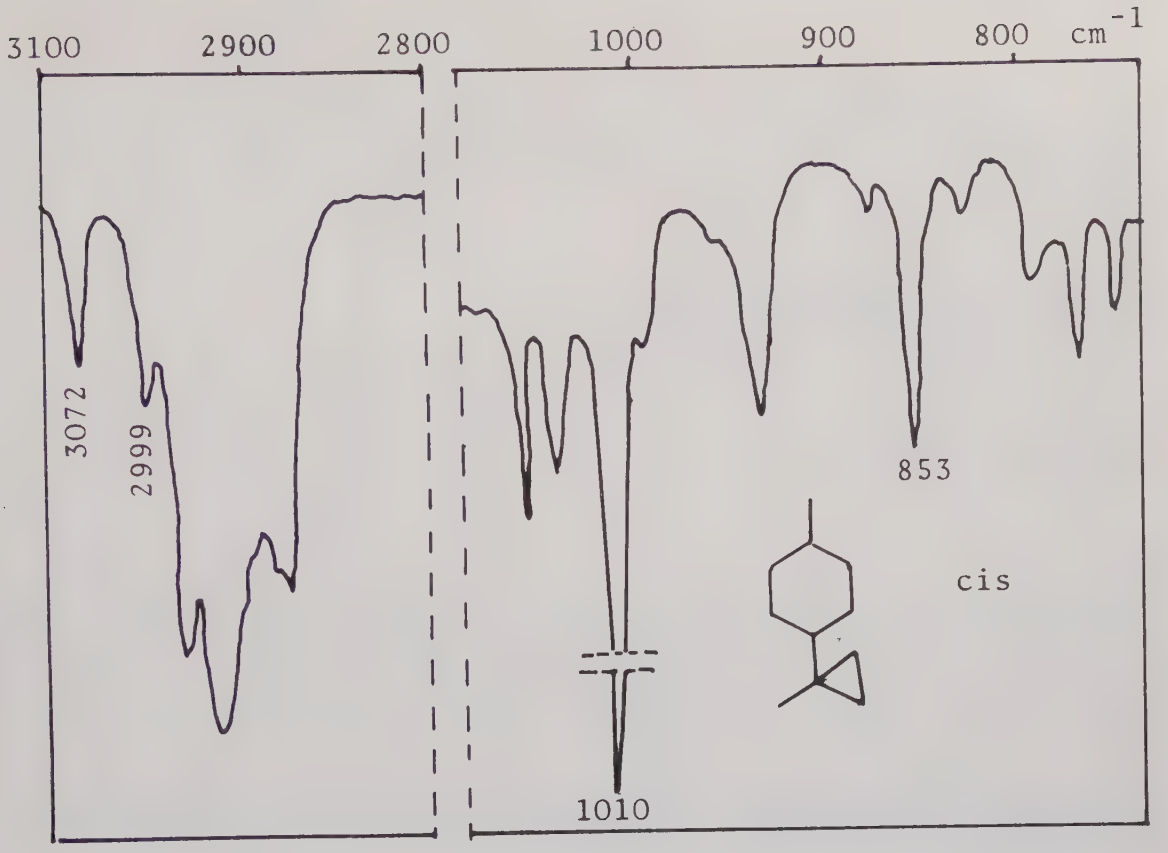
Eb_{27} = 70-73°C ; n_D^{20} = 1,4530

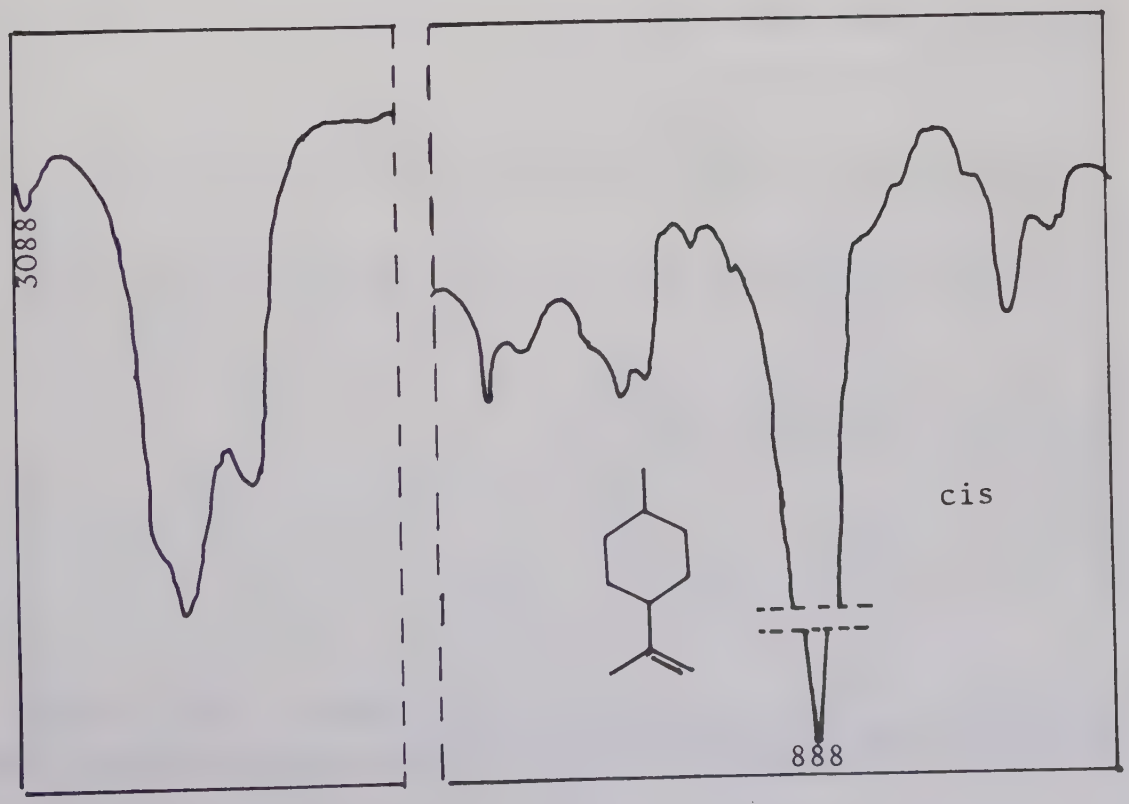
2ème fraction : Pds = 10 g p-menthène-8 + cyclopropane

Eb_{27} = 72-76°C ; n_D^{20} = 1,4562

3ème fraction : Pds : 2 g cyclopropane presque pur

Eb_{27} = 76-83°C ; n_D^{20} = 1,4579


3100
2900
2800
1000
900
800
cm-1
3072
2999
1010
853
cis


3088
888
cis

Les méthano-8,9 cis et trans p-menthanes sont séparés par chromatographie en phase gazeuse préparative sur carbowax 20 M à 150°C.

Méthano-8,9 trans-p-menthane

Eb_{20} = 80-83°C ; n_D^{20} = 1,4525 ; $(\alpha)_D$ = 0

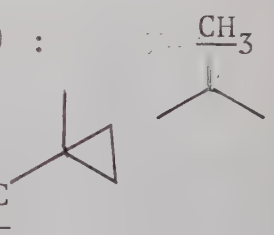
Analyse : $C_{11}H_{20}$, Calc. % : C 86,84 H 13,16
Tr. : 86,67 13,11

Infrarouge : on note la présence de bandes à 1010, 854, 3000 et 3071 cm^{-1} correspondant aux protons cyclopropaniques alors que les bandes à 886, 3074 et 3087 cm^{-1} dues à l'insaturation ont disparu.

Spectrométrie de masse : on note le pic de masse à m/e : 152

Résonance magnétique nucléaire :

- 1 signal (4 protons) à 0,21 ppm
- 1 doublet mal résolu centré à 0,9 ppm (3 protons) : méthyle en 7.
- 1 singulet à 0,9 ppm (3 protons) : méthyle en 10

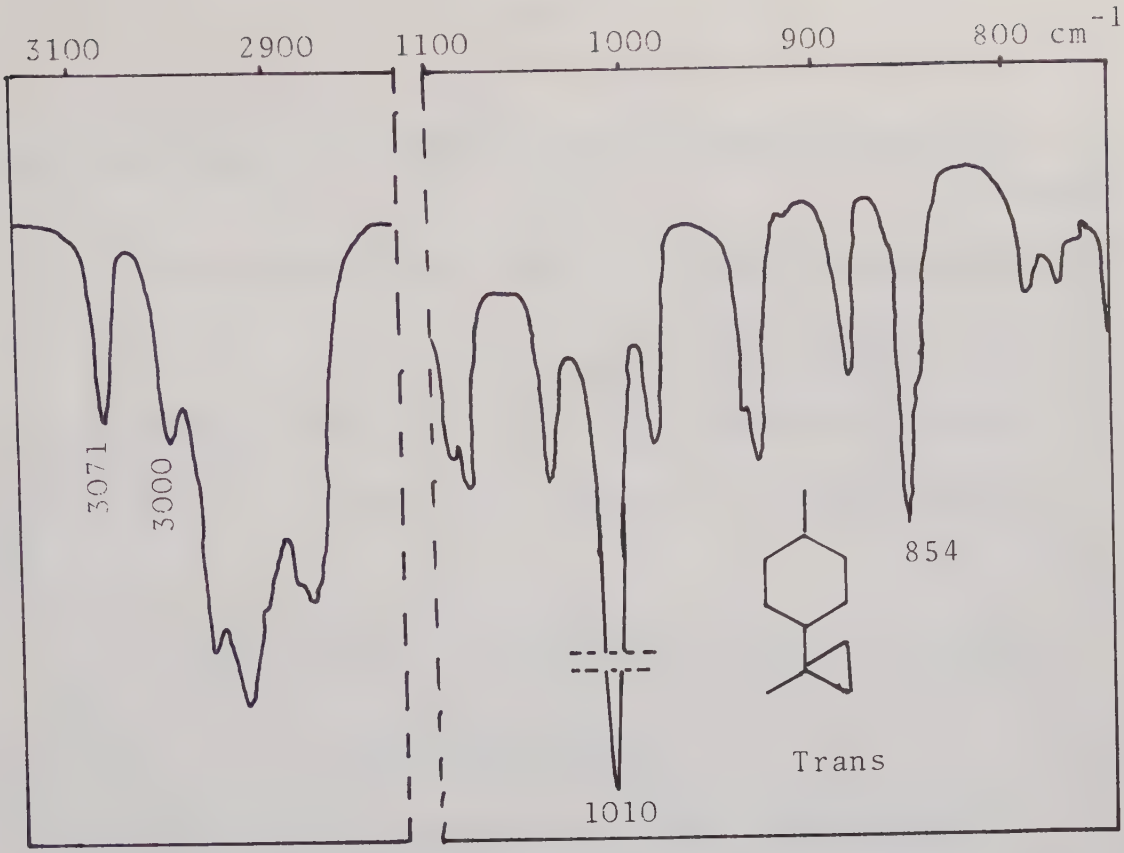


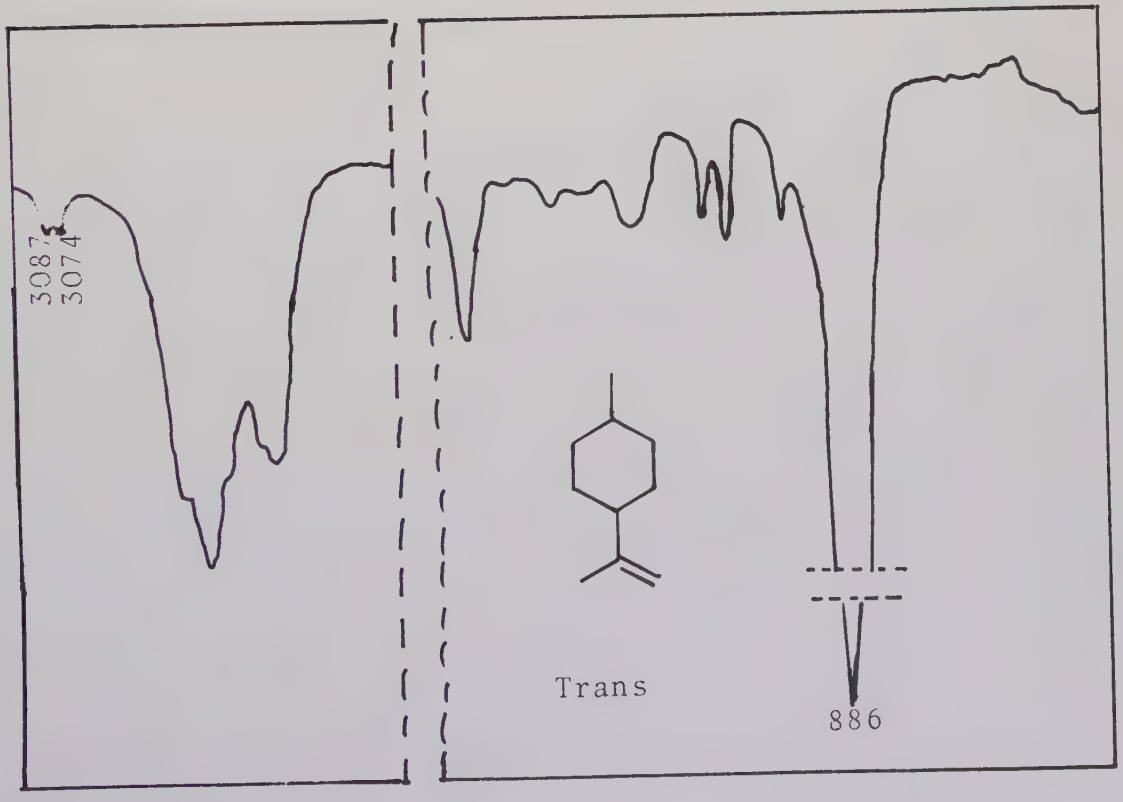
Méthano-8,9 cis-p-menthane

Eb_{20} = 84°C ; n_D^{20} = 1,4581 ; $(\alpha)_D$ = 0

Analyse : $C_{11}H_{20}$, Calc. % : C 86,84 H 13,16
Tr. : 86,96 13,12

Infrarouge : on note la présence de bandes à 1010, 2999 et 3072 cm^{-1}, correspondantes aux protons cyclopropaniques alors


3100
2900
1100
1000
900
800 cm-1
3071
3000
1010
854
Trans

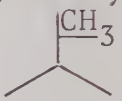

3087
3074
Trans
886

que les bandes à 888 et 3088 cm^{-1} dues à l'insaturation ont disparues.

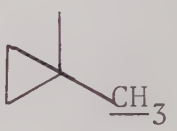
Spectrométrie de masse : on note le pic moléculaire à m/e = 152

Résonance magnétique nucléaire :

- 1 signal (4 protons) à 0,2 ppm : (protons cyclopropaniques)
- 1 doublet centré à 0,97 mm (J = 6,5 Hz) : (3 protons) méthyle en 7



- 1 singulet à 0,92 ppm (3 protons) ; méthyle en 10 .



DEUXIEME PARTIE

ADDITION DES DIHALOGENOCARBENES AUX p-MENTHENES

GENERALITES

Les dihalogénocarbènes ($:CX_2$) peuvent également s'additionner aux doubles liaisons oléfiniques pour donner des dérivés cyclopropaniques gem-dihalogénés . Cette réaction a été décrite pour la première fois par DOERING et HOFFMANN (18).

L'hypothèse d'un dichlorocarbène comme intermédiaire dans la réaction d'hydrolyse basique du chloroforme a été émise par GEUTHER en 1862 (19). Cependant, ce n'est qu'en 1950 que le mécanisme de cette hydrolyse était élucidé par HINE (20).

Il a été montré que les trihalogénocarbanions sont formé à partir de la plupart des haloformes dans une réaction rapide et réversible.

Deux mécanismes possibles peuvent être alors envisagés :

$$Cl_3C^- \xrightarrow{\text{lente}} :CCl_2 + Cl^-$$

$$:CCl_2 \xrightarrow[HO^-,\ H_2O]{\text{rapide}} CO \text{ et } HCOO^-$$

ou $$Cl_3C^- + H_2O \xrightarrow{\text{lente}} H_2\overset{+}{O}\text{-}\overset{-}{C}Cl_2 + Cl^-$$

$$H_2\overset{+}{O}\text{-}\overset{-}{C}Cl_2 \xrightarrow[HO^-,\ H_2O]{\text{rapide}} CO \text{ et } HCOO^-$$

Le premier procède selon une réaction de type SN_1 du trihalogénocarbanion par l'intermédiaire d'un dihalogénocarbène, tandis que le second implique un déplacement du type SN_2 du trihalogénocarbanion.

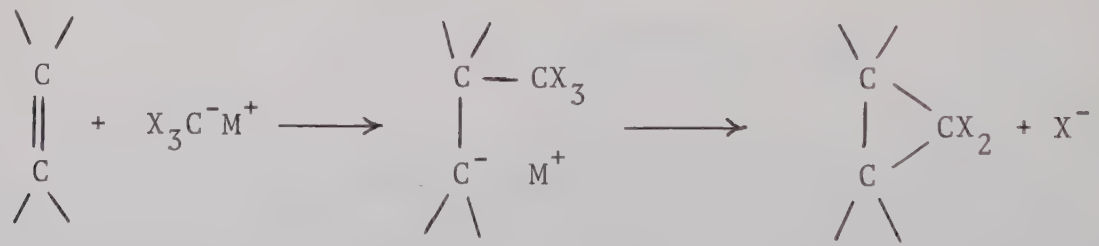
Des études cinétiques, et l'influence d'une grande quantité d'eau ou des ions Cl^- permettent de retenir le mécanisme impliquant un intermédiaire à carbone divalent.

Des études faites sur l'addition des dihalogénocarbènes sur les oléfines il ressort deux points essentiels :

- l'addition des dihalogénocarbènes aux oléfines est stéréospécifique
- les dihalogénocarbènes sont des électrophiles forts.

En effet, l'addition du dibromocarbène aux cis et trans-butènes-2 conduit après réduction, respectivement, aux cis et trans 1,2 diméthylcyclopropanes ce qui établit la stéréospécificité de la réaction.

Il a été suggéré par HOBERG (21) que les réactions "d'addition des dihalogénocarbènes aux oléfines" devaient être dues au trihalogénocarbanion intermédiaire, un mécanisme en deux étapes impliquant une addition de CX_3^- à l'oléfine avec une élimination ultérieure d'un ion halogénure.

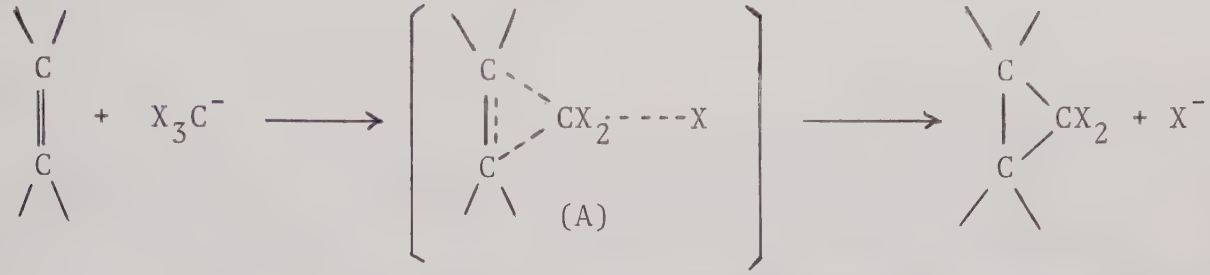


(B)

Un tel mécanisme apparaît hautement improbable ; il n'explique pas la stéréospécificité de l'addition, et si l'intermédiaire organométallique pourrait être stable avec M=Zn ou Al il ne l'est vraisemblablement pas avec Na ou K .

On doit considérer cependant un déplacement nucléophile en une étape de X^- à partir du trihalogénocarbanion par l'intermédiaire de l'oléfine. Il est aussi attribué à l'anion trihalogéno-

méthyle un rôle électrophile et l'on rend compte de la stéréospécificité de la réaction.



Cependant, cette hypothèse ne correspond pas au mécanisme admis pour l'hydrolyse basique des haloformes qui fait intervenir un carbène.

Le dihalogénocarbène étant électrophile, l'intermédiaire de la réaction paraît avoir une structure A plutôt que B.

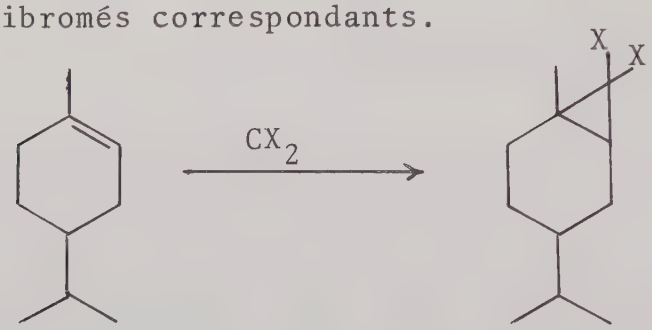
L'intervention d'un diradical ne permettrait pas d'expliquer la stéréospécificité de la réaction, à moins que le temps de vie de l'intermédiaire B n'excède pas 10^{-10} seconde, temps généralement admis pour une possibilité de rotation autour d'une simple liaison C-C. Ce point ne paraît pas avoir été élucidé et l'on continue à admettre l'intermédiaire A.

Notons que la réaction d'hydrolyse basique des haloformes n'est pas la seule possibilité d'engendrer des dihalogénocarbènes. La décarboxylation des trihalogénoacétates ou leur réaction en milieu basique permettent également d'engendrer des espèces carbonées dihalogénées divalentes. Il en est de même dans le cas des réactions d'échange à partir des tétrahalogénométhanes.

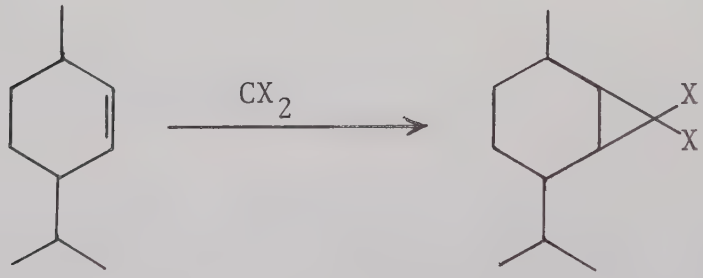
CHAPITRE I

PARTIE THEORIQUE

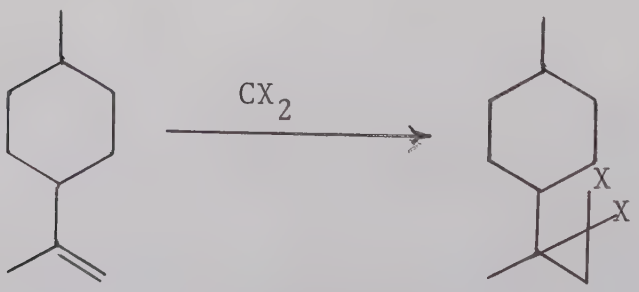
La fixation de dichlorocarbène et dibromocarbène aux p-menthènes doit conduire aux dérivés cyclopropaniques dichlorés et dibromés correspondants.



Méthyl-1 dihalogéno-2,2 isopropyl-5 bicyclo[4.1.0 heptane



Dihalogéno-2,2 isopropyl-4 méthyl-7 bicyclo [4.1.0] hept



Méthyl-1 (méthyl-1' dihalogéno-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexane

A - *CARVOMENTHENE*

Les adduits obtenus présentent une isomérie géométriqu tout à fait comparable à celle signalée dans le cas de la réacti de Simmons-Smith selon la position respective des substituants méthyle et isopropyle.

Le produit cyclopropanique dichloré présente :

- en chromatographie en phase gazeuse deux pics mal séparés mais inégaux.
- en résonance magnétique nucléaire, le signal correspondant au méthyle en 1 se présente sous forme de deux singulets à 1,38 et 1,40 ppm.

Ces résultats nous permettent de penser que nous avons un mélange de deux isomères possibles dans un rapport d'environ 2/1.

Le rendement de la réaction d'addition du dichlorocarbène sur le p-menthène-1 est de 45 %.

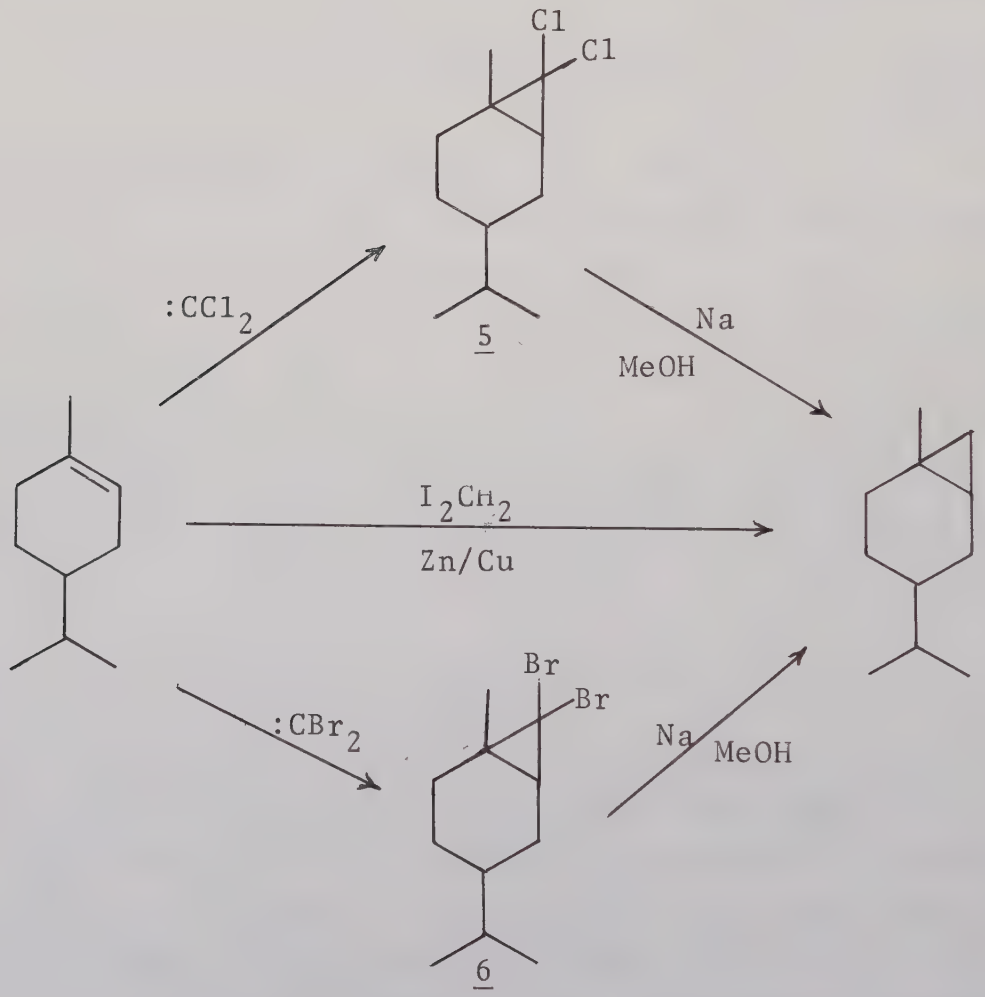
Dans le cas de l'addition du dibromocarbène, le produit cyclopropanique dibromé obtenu ne peut pas être chromatographié sans décomposition. Son étude en résonance magnétique nucléaire indique également deux signaux distincts attribuables au méthyle en 1 à 1,43 et 1,45 ppm. Ces derniers sont pratiquement d'intensité identique ce qui permet de penser que les deux isomères sont présents en quantité comparable. Le rendement de la réaction est de l'ordre de 80 %.

La réduction des adduits dihalogénés doit permettre de confirmer la présence des isomères supposés par comparaison avec les résultats obtenus par la réaction de Simmons-Smith. Nous avons choisi la méthode de réduction par action du sodium sur l'alcool aqueux afin de transformer les dérivés dihalogénés en produits cyclopropaniques en évitant toute hydrogénolyse. La chromatographie en phase gazeuse de l'adduit dichloré réduit ainsi que le spectre de résonance magnétique nucléaire confirme bien la présence des deux isomères (dédoublement du doublet de l'isopropyle) dans un rapport voisin de 2/1.

Pour le produit de réduction de l'adduit dibromé, la réduction conduit à un mélange en quantité quasi équivalente

des deux isomères. Le spectre de résonance magnétique nucléaire est identique au produit cyclopropanique obtenu par la réaction de Simmons-Smith.

Nous avons donc un mélange des cis et trans-méthyl-1 dichloro-2,2 isopropyl-5 bicyclo[4.1.0] heptanes, 5 et des méthyl-1 dibromo-2,2 isopropyl-5 bicyclo[4.1.0] heptanes, 6.



B - *p-MENTHENE-2*

Comme dans le cas de la réaction de Simmons-Smith, part de l'isomère trans, la réaction d'addition des dihalogénocarbènes d conduire à deux adduits isomères.

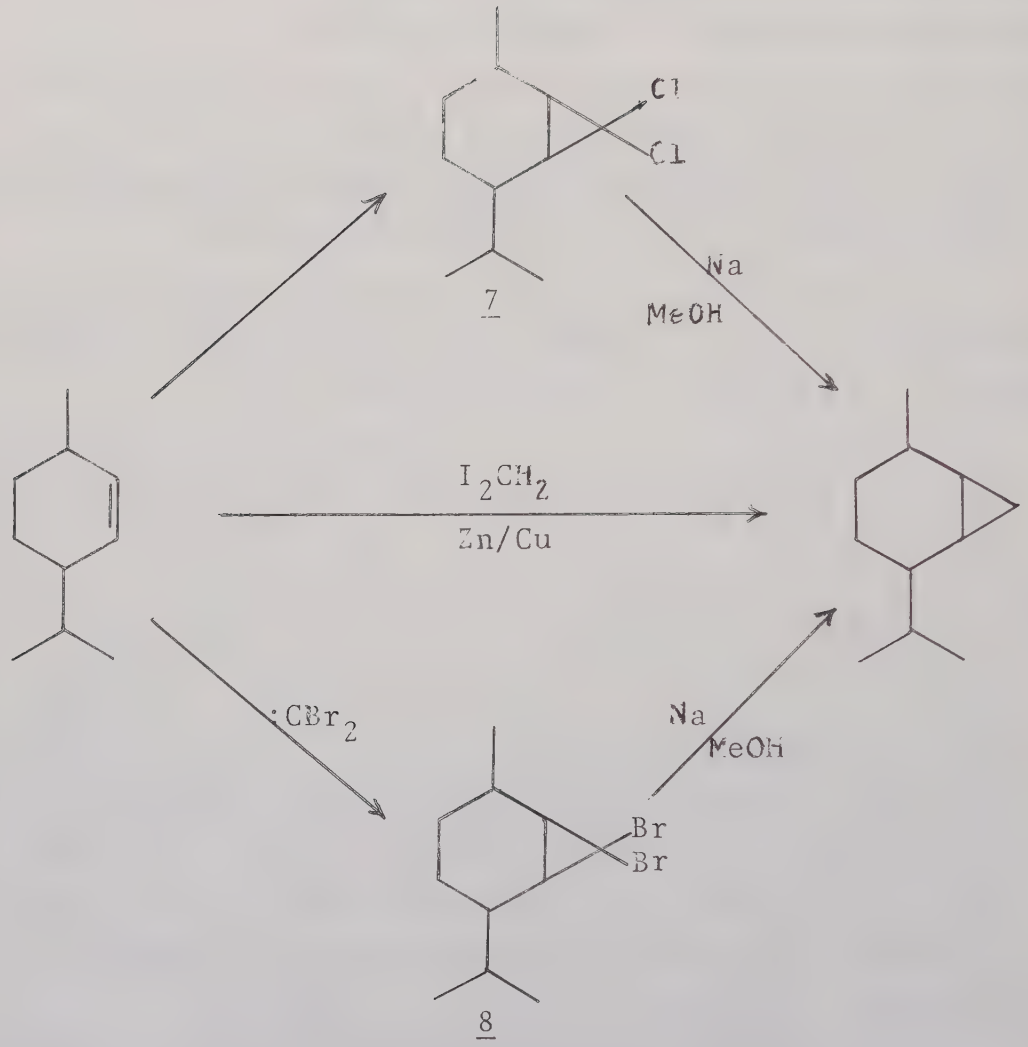
En chromatographie en phase gazeuse les produits d'addition dichloré et dibromé ne donnent qu'un seul pic sur différentes colonnes. L'interprétation de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire est difficile en raison du grand nombre de signaux entre 0,9 et 1,5 ppm. Ces observations ne permettent pas de conclure en ce qui concerne la présence des deux isomères possibles pour les dérivés dihalogénés.

Cependant, les adduits obtenus semblent correspondre à un mélange des deux isomères car par réduction au moyen du sodium et de l'alcool aqueux on constate que :

- les produits de réduction du dichloré et du dibromé sont identiques (constantes physiques, chromatographie en phase gazeuse)
- les produits de réduction sont comparables aux produits cyclopropaniques obtenus par la réaction de Simmons-Smith sur le p-menthène-2. L'identité observée par chromatographie en phase gazeuse notamment confirme bien que les adduits dichloré et dibromé sont des mélanges d'isomères en proportions différentes. Comme dans le cas de la réaction de transfert de méthylène, la réaction d'addition est influencée de la même manière par l'effet stérique du méthyle et de l'isopropyle.

Le rendement de la réaction est de 20 % dans le cas de l'addition de $:CCl_2$ et de 50 % dans le cas de $:CBr_2$.

Nous avons un mélange des dichloro-2,2 isopropyl-4 méthyl-7 bicyclo[4.1.0]heptanes, 7 et des dibromo-2,2 isopropyl-4 méthyl-7 bicyclo[4.1.0]heptanes, 8.



C - *p-MENTHENES-8*

La réaction d'addition des dichloro et dibromocarbènes a été réalisée tout d'abord sur le mélange des cis et trans p-menthènes-8. La réaction a lieu avec des rendements convenables (60 %) et le chromatogramme des produits dihalogénés indique la présence des deux isomères. Nous avons également étudié cette addition sur les cis et trans p-menthènes-8 qui ont préalablement été isolés par chromatographie préparative. Les rendements observ sont tout à fait comparables à ceux indiqués à partir du mélange

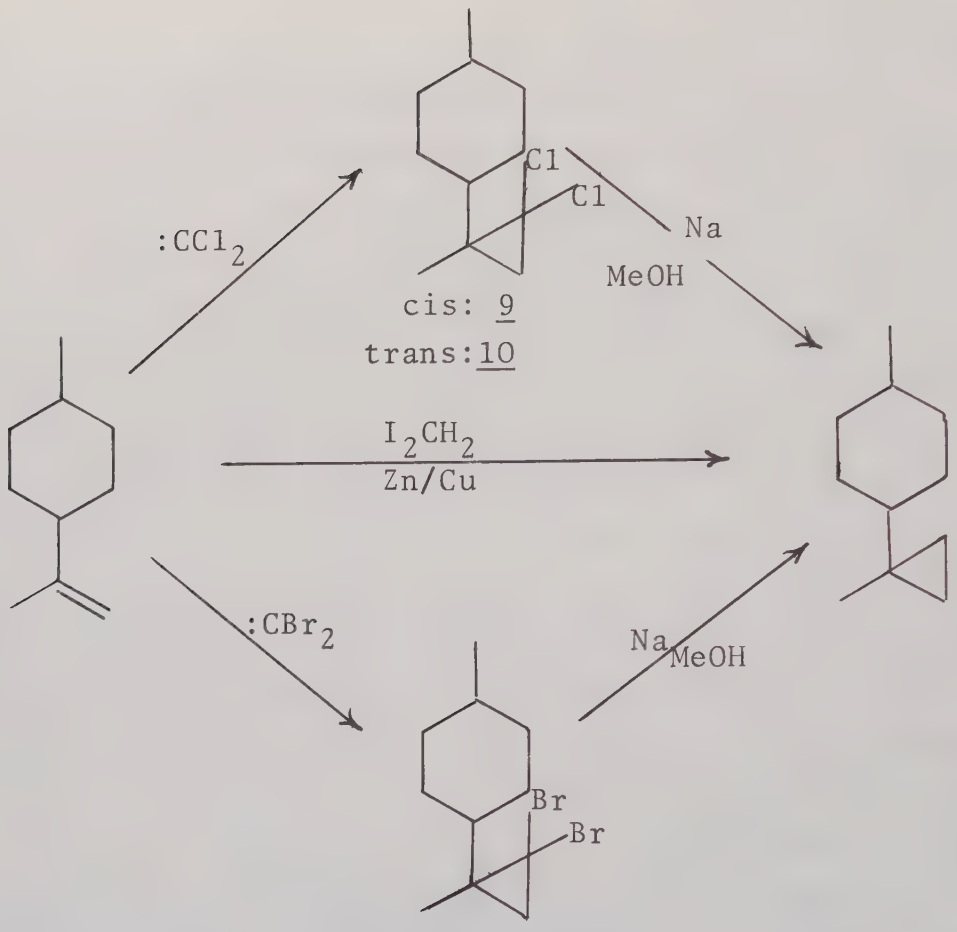
p-menthènes-8 (58 et 62 %).

Les résultats de résonance magnétique nucléaire, en particulier, confirment la structure des produits synthétisés. En effet, dans le cas des produits d'addition, le méthyle en 1 se présente sous forme d'un doublet bien résolu centré à 1 ppm pour les isomères cis, tandis que pour les isomères trans ce doublet est mal résolu. Le méthyle fixé sur le cyclopropane est légèrement plus déblindé dans le cas des dérivés bromés mais l'effet des deux atomes de brome se fait davantage sentir sur le CH_2 du cyclopropane qui se présente sous forme d'un singulet à 1,15 ppm pour les dichlorés et 1,34 ppm pour les dibromés.

La réduction de chacun des isomères dichloré et dibromé par action du sodium sur l'alcool aqueux permet d'obtenir les dérivés cyclopropaniques correspondants. L'identification avec les méthano-8,9 cis et trans p-menthanes est faite à l'aide des constantes physiques, des spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire.

Nous avons obtenu séparemment les cis et trans méthyl-1 (méthyl-1' dichloro-2',2' cyclopropyl)-4 p-menthanes, 9 et 10, et les cis et trans méthyl-1 (méthyl-1' dibromo-2',2' cyclopropyl)-4 p-menthanes, 11 et 12.

En résumé, la fixation de dichloro et de dibromocarbène aux p-menthènes conduit aux dérivés cyclopropaniques dihalogénés correspondants. La réactivité de la double liaison est plus grande dans le cas où elle est substituée, le carbène étant électrophile. Nous avons ainsi montré les rendements plus faibles obtenus à partir du p-menthène-2. Indiquons cependant que les rendements des produits dibromés sont généralement plus élevés, ceci pouvant s'expliquer par une moins grande stabilité du carbène intermédiaire. Dans le cas du p-menthène-1, la présence des deux



cis: 9
trans: 10

cis : 11
trans : 12

isomères a été supposée par étude en chromatographie en phase gazeuse et par résonance magnétique nucléaire ; cependant la séparation des isomères n'a pas été possible. Il apparaît une différence dans le pourcentage de chacun d'eux lorsqu'on opère à partir de :CCl_2 ou de :CBr_2. L'addition du dérivé dichloré paraît davantage stéréospécifique.

Pour le p-menthène-2, aucun renseignement n'est donné par les méthodes physicochimiques en ce qui concerne la présence des isomères possibles. Il faut avoir recours à la réduction des adduits dichloré et dibromé pour montrer que dans chacun des cas

un mélange de méthano-2,3 p-menthanes est obtenu. Les produits de réduction sont identiques au produit obtenu par réaction de Simmons-Smith sur le p-menthène-2. Cette identification permet de conclure à la présence des deux isomères dans les produits d'addition, la proportion de chacun d'eux provenant des effets stérique

Dans le cas des cis et trans p-menthènes-8, la réaction d'addition de $:CCl_2$ et de $:CBr_2$ permet de synthétiser les adduits correspondants. La nature de ces derniers et leurs structures sont confirmées par résonance magnétique nucléaire. Leurs réductions par action du sodium sur le méthanol aqueux permet d'obtenir les méthano-8,9 cis et trans p-menthanes obtenus par la réaction de Simmons-Smith.

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

PREPARATION DU t-BUTYLATE DE POTASSIUM

1°) Alcool t-butylique anhydre

Dans un ballon d'un litre, contenant 800 cm^3 d'alcool t-butylique, 24 g de sodium coupé en petits morceaux sont introduits. On chauffe à reflux pendant 4 heures, puis l'alcool est distillé directement dans le ballon qui sera utilisé pour la préparation du t-butylate de potassium.

Eb = 82°C ; $n_D^{20} = 1,3838$

2°) t-butylate de potassium

a) *Elimination du t-butanol par distillation azéotropique* (22)

Un ballon d'un litre à 4 tubulures latérales équipé d'un réfrigérant à reflux, d'un agitateur et d'une ampoule à brome contenant 500 cm^3 d'alcool t-butylique anhydre introduit par distillation directe est parcouru par un lent courant d'argon. En agitant, 20 g de potassium nettoyé et coupés en morceaux, sont ajoutés. Puis, on chauffe au reflux de l'alcool pendant 3 à 4 heures, jusqu'à ce que tout le métal ait réagi. Le réfrigérant est alors remplacé par une colonne à spires et l'excès d'alcool

est distillé en maintenant l'agitation. Lorsque les cristaux blanc apparaissent, 500 cm^3 d'heptane anhydre sont ajoutés et la distillation est poursuivie jusqu'à ce que la température atteigne 96-98 (point d'ébullition de l'heptane). Finalement, on obtient une suspension de t-butylate de potassium dans l'heptane.

b) *Distillation du t-butanol* (18)

Dans les mêmes conditions que précédemment, lorsque tout le potassium a réagi, l'excès d'alcool t-butylique est distillé, le mélange étant fortement agité. Finalement, le t-butylate est chauffé à 150-160°C sous 1 à 2 mm de mercure, pendant 2 heures, afin d'éliminer le t-butanol résiduel.

Après refroidissement, à 0°C, 250 cm^3 de pentane anhydre, sont ajoutés au t-butylate de potassium qui se présente sous forme d'une poudre blanche.

Le second mode de préparation a été le plus souvent employé. Il est plus rapide, et évite l'utilisation de grande quantité d'heptane anhydre.

PREPARATION GENERALE D'UN ADDUIT DIHALOGENE

A la suspension de t-butylate de potassium dans le pentane précédemment obtenu, et maintenue à 0°C, l'oléfine est ajoutée, puis goutte à goutte une solution d'haloforme dans son volume de pentane. Le mélange est maintenu sous vive agitation à 0°C pendant l'addition, puis l'agitation est poursuivie pendant 4 à 5 heures à température ambiante.

I - CARVOMENTHENE

I°) Addition de :CCl_2

Le t-butylate de potassium est préparé à partir de

400 cm^3 de t-butanol anhydre et 16 g de potassium. On ajoute :

- 46 g (0,33 mole) de carvomenthène
- 27 cm^3 (0,33 mole) de chloroforme en solution dans le pentane.

Après hydrolyse et extraction, la distillation permet de séparer deux fractions :

1ère fraction : Pds : 15 g carvomenthène

Eb_3 = 35°C ; n_D^{20} = 1,4572

2ème fraction : Pds : 32 g , rendement : 45 %

$Eb_{0,5}$ = 75-76°C

Cette fraction est identifiée au méthyl-1 dichloro-2 isopropyl-5 bicyclo [4.1.0] heptane.

Constantes physiques

$Eb_{0,5}$ = 75-76°C ; n_D^{20} = 1,4910 ; d_4^{20} = 1,083 ; $(\alpha)_D$ = +54,1

RM calc. : 59,03 ; obs. : 59,09

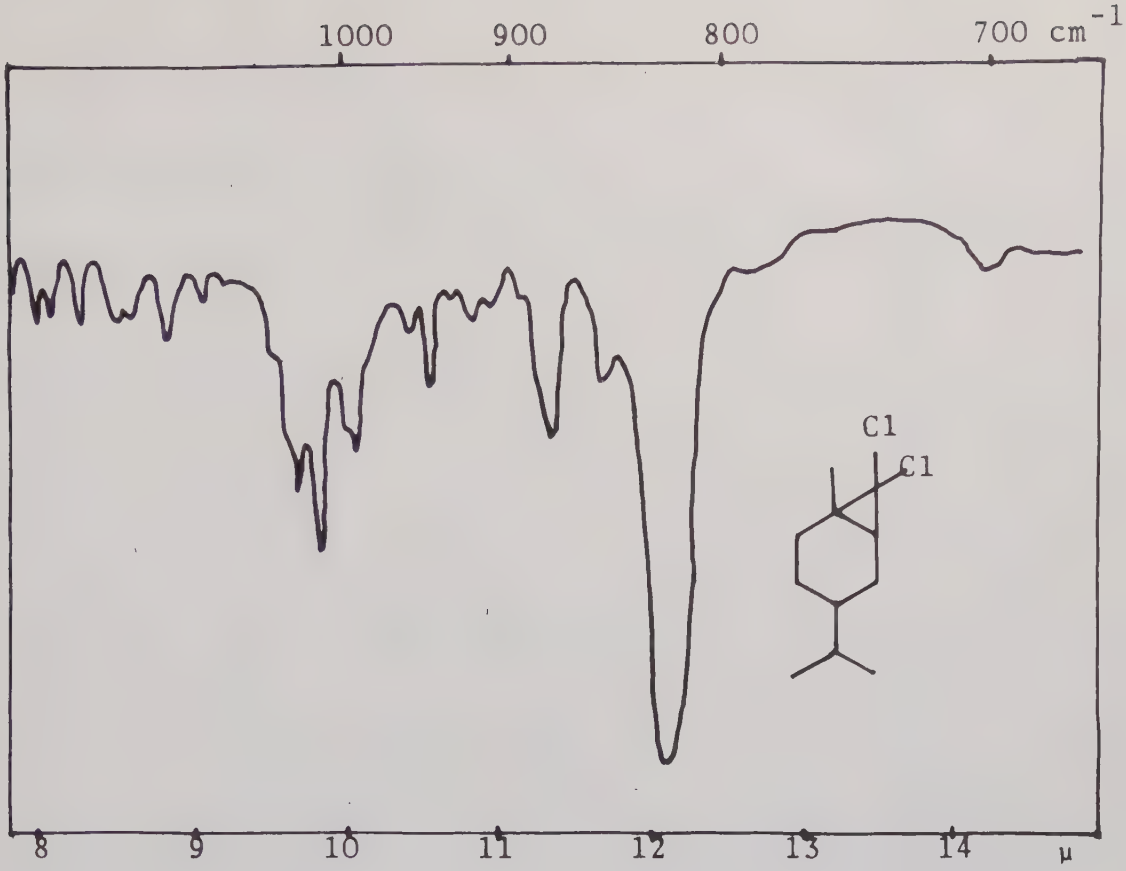
Analyse : $C_{11}H_{18}Cl_2$, Calc. % : C 59,73 H 8,14 Cl 32,12
Tr. : 59,90 8,12 31,70

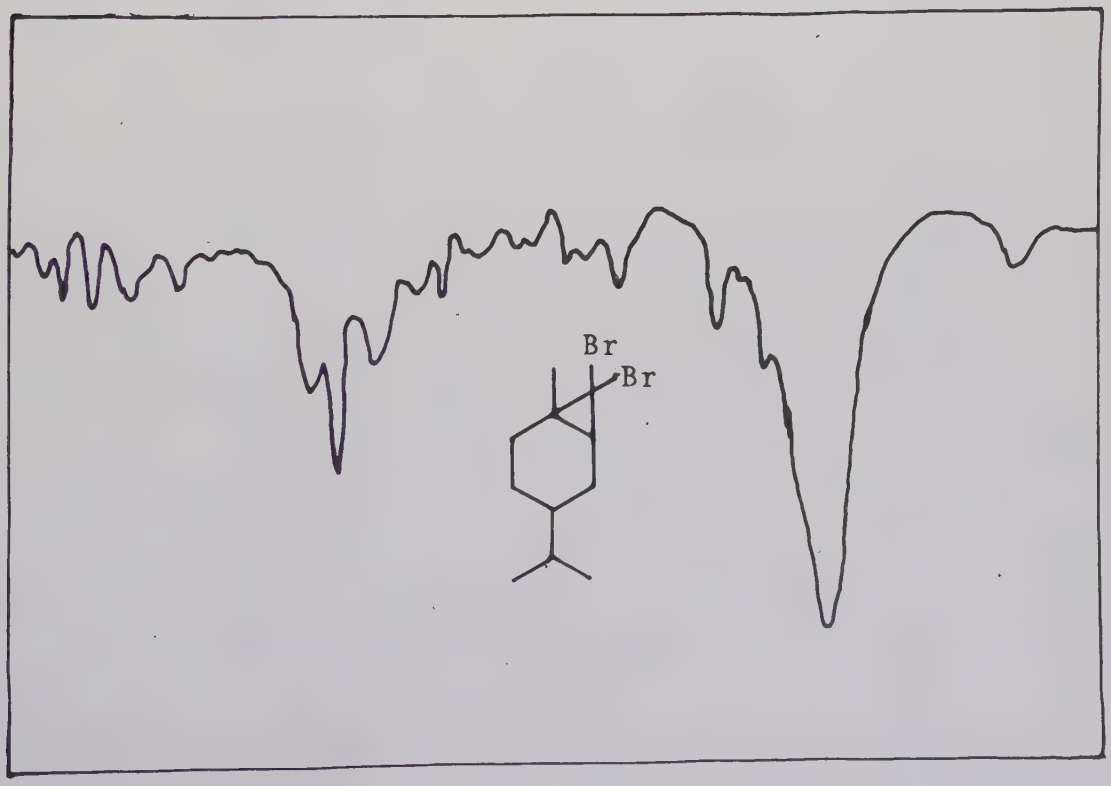
Spectrométrie de masse

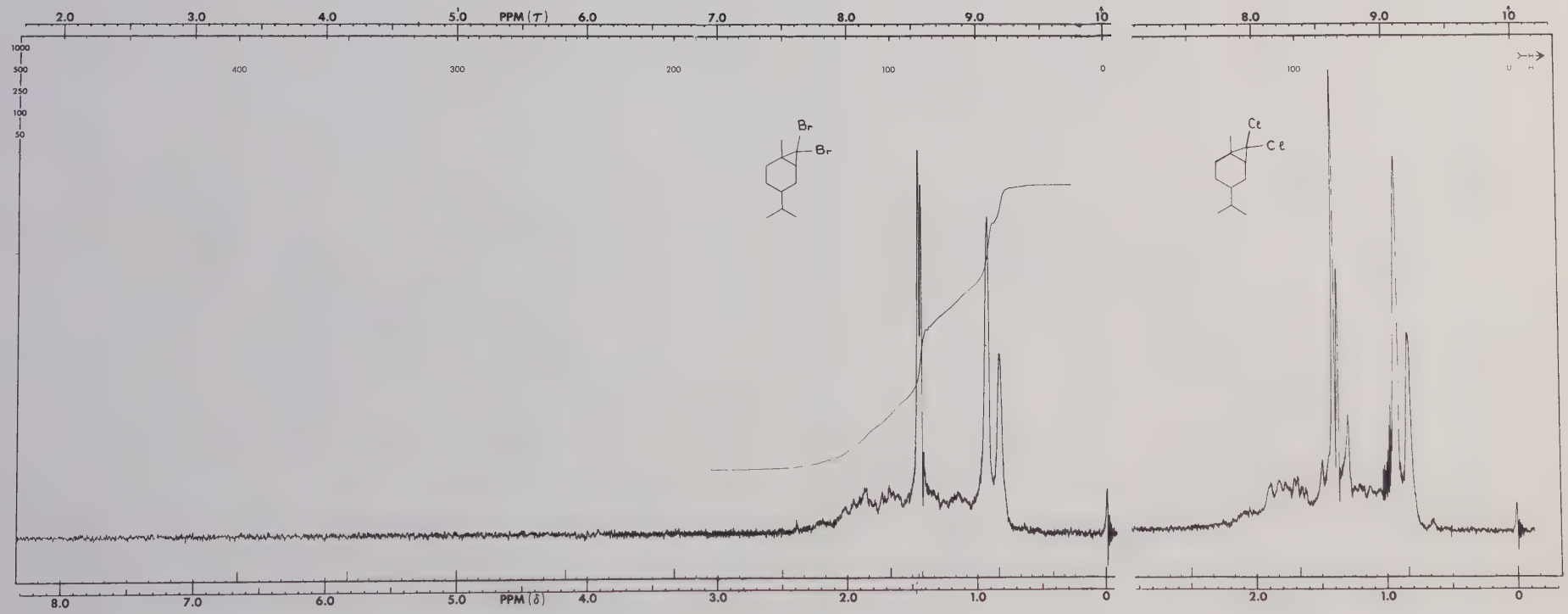
On note un pic moléculaire à m/e = 221

Infrarouge

On note la disparition des bandes d'absorption dues à l'insaturation et la présence d'une large bande vers 825 cm^{-1} (liaison C-Cl).


1000
900
800
700 cm-1
Cl
Cl
8
9
10
11
12
13
14
μ


Br
Br


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Br
Br
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0
8.0
9.0
10
100
Cℓ
Cℓ
2.0
1.0
0

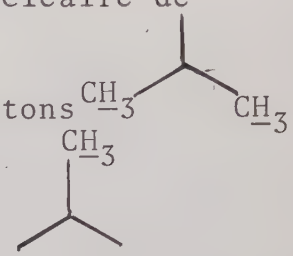
Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie du produit dihalogéné est effectuée sur une colonne de Carbowax 20 M à 140°C.

Résonance magnétique nucléaire

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de l'adduit dichloré du carvomenthène présente :

- 1 doublet centré à 0,89 ppm (J = 6 Hz) : 6 protons



- 2 singulets à 1,40 et 1,38 ppm

2°) *Addition de* :CBr_2

Le t-butylate est préparé à partir de 400 cm^3 de t-butanol anhydre, et 16 g de potassium. Selon la méthode déjà décrite, on utilisera :

- 46 g (0,33 mole) de carvomenthène
- 29,3 cm^3 (0,33 mole) de bromoforme.

Après traitement habituel, hydrolyse, extraction au pentane et distillation sous argon, on obtient par distillation :

1ère fraction : Pds = 10 g carvomenthène

$Eb_{0,15}$ = 28°C ; n_D^{20} = 1,4580

2ème fraction : Pds : 85 g rendement : 82 %

$Eb_{0,05}$ = 95-103°C

Cette fraction est identifiée au méthyl-1 dibromo-2,2 isopropyl-5 bicyclo [4.1.0] heptane.

Constantes physiques

$Eb_{0,05}$= 93-103°C ; n_D^{20}= 1,5350 ; d_4^{20}= 1,4724 ; $(\alpha)_D$= +37,3

RM calc. : 64,83 ; obs. : 65,47

Analyse : $C_{11}H_{18}Br_2$, Calc. % : C 42,58 H 5,80 Br 51,61
Tr. : 43,02 5,62 51,53

Spectrométrie de masse

On note un pic moléculaire à m/e = 310

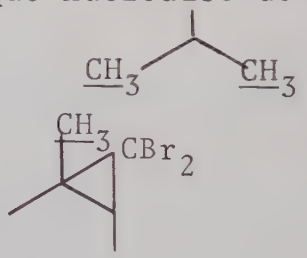
Infrarouge

Les bandes dues à l'insaturation ont disparu ; on note par contre la présence d'une bande large à 760 cm^{-1} correspondante à la liaison C-Br.

Résonance magnétique nucléaire

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de l'add dibromé présente :

- un doublet centré à 0,89 ppm (J = 6 Hz)
- deux singulets à 1,43 et 1,45 ppm



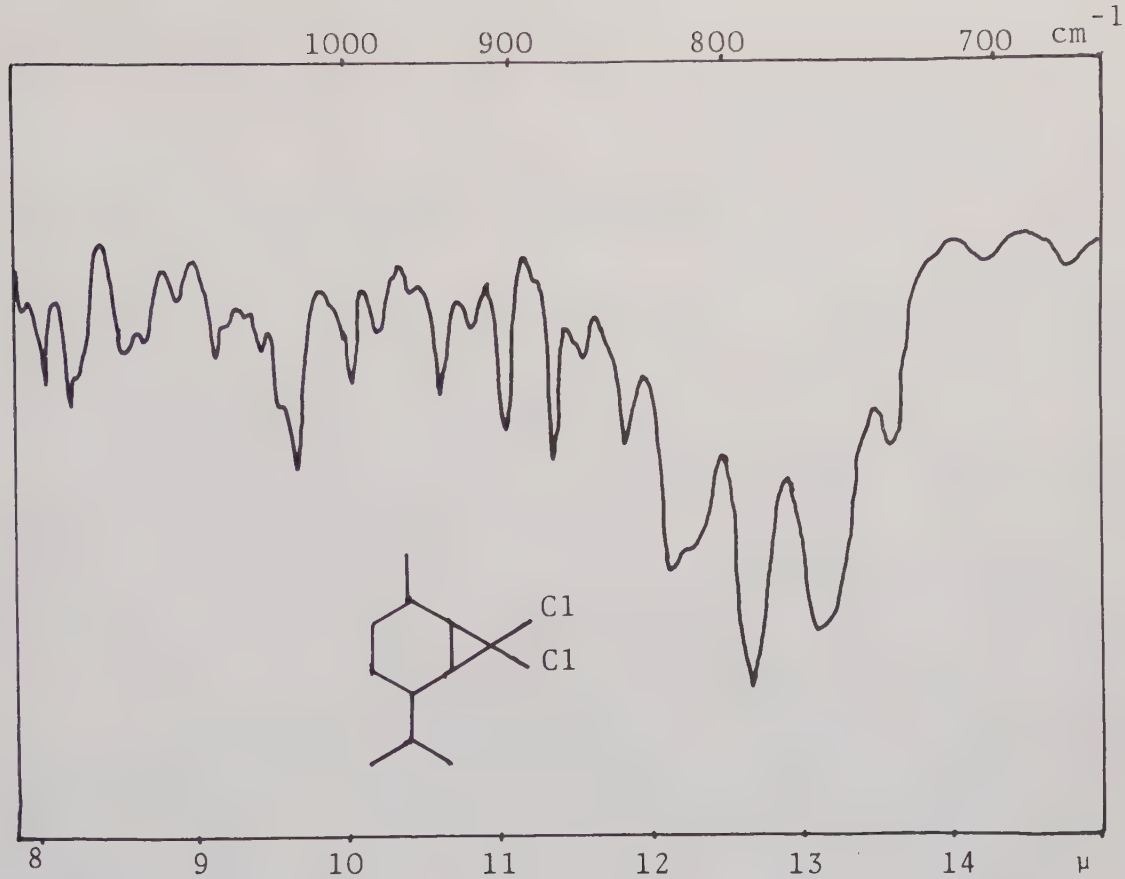
II - p-MENTHENE-2

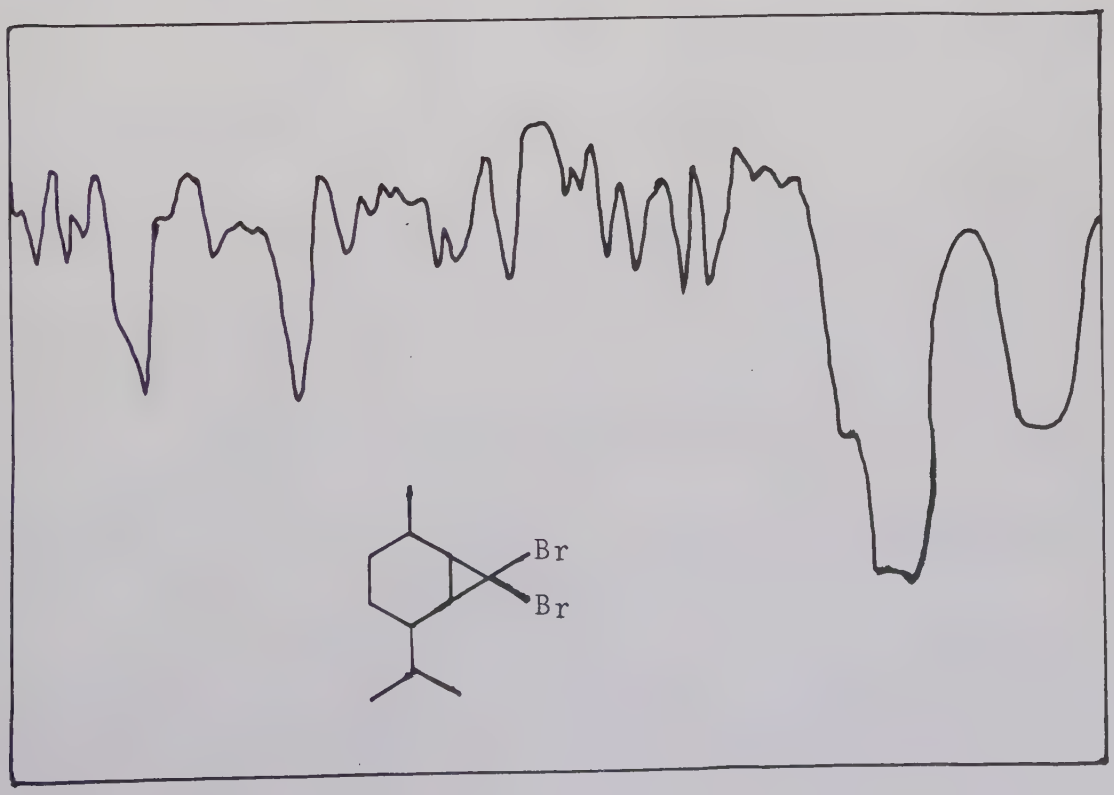
I°) Addition de : CCl_2

Le t-butylate est préparé à partir de 400 cm^3 de t-butanol anhydre et 16 g de potassium, on utilise :

- 42 g (0,30 mole) p-menthène-2
- 26 cm^3 (0,30 mole) Chloroforme

Après hydrolyse, extraction au pentane et distillation on obtient :


1000
900
800
700
cm-1
Cl
Cl
8
9
10
11
12
13
14
μ


Br
Br

1ère fraction : Pds = 33 g

Eb_3 = 35°C ; n_D^{20} = 1,4652

2ème fraction : Pds = 13 g rendement : 20 %

Eb_1 = 78-80°C

Cette fraction est identifiée au dichloro-2,2 isopropyl-4 méthyl-7 bicyclo [4.1.0] heptane.

Constantes physiques

Eb_1 = 78-79°C ; n_D^{20} = 1,4883 ; d_4^{20} = 1,09 ; $(\alpha)_D$ = +39,3

RM calc. : 59,03 ; obs. : 58,44

Analyse : $C_{11}H_{18}Cl_2$, Calc. % : C 59,73 H 8,14 Cl 32,12
Tr. : 59,95 8,19 31,65

Spectrométrie de masse :

On note un pic moléculaire à m/e = 221

Infrarouge

- bandes vers 1020 cm^{-1}
- bandes entre 765 et 800 cm^{-1} correspondantes aux liaisons C-Cl

2°) *Addition de* : CBr_2

La réaction d'addition du dibromocarbène au p-menthène-2 a mis en jeu les réactifs suivants :

- alcool butylique tertiaire 400 cm^3
- potassium 16 g
- p-menthène-2 (0,33 mole) 46 g
- bromoforme (0,33 mole) 29,4 cm^3

Après réaction, on sépare par distillation :

1ère fraction : Pds = 25 g p-menthène-2

Eb_4 = 35-40°C

2ème fraction : Pds = 16 g

$Eb_{0,03}$ = 75-84°C

3ème fraction : Pds = 37 g

$Eb_{0,03}$ = 80-87°C

Le dibromé-2,2 isopropyl-4 méthyl-7 bicyclo[4.1.0] heptane est obtenu par redistillation des 2ème et 3ème fractions (Rdt = 50 %).

Constantes physiques

$Eb_{0,03}$ = 84-86°C ; n_D^{20} = 1,5281 ; d_4^{20} = 1,4658 ; $(\alpha)_D$=+29,5

RM. calc. : 64,83 ; obs. : 65,13

Analyse : $C_{11}H_{18}Br$, Calc. % : C 42,58 H 5,80 Br 51,61
Tr. : 43,37 5,96 51,41

Spectrométrie de masse

On note le pic moléculaire à m/e = 310

Infrarouge

Le spectre infrarouge présente :

- une bande à 1030 cm^{-1} (cyclopropane)
- un massif à 730-770 cm^{-1} (liaison C-Br)

III - p-MENTHENES-8

A - *CIS p-MENTHENE-8*

I°) Addition de : CCl_2

La réaction d'addition du dichlorocarbène au cis-p-menthène-8 met en jeu les réactifs suivants :

- alcool butylique tertiaire 100 cm^3
- potassium 4 g
- cis-p-menthène-8 (0,03 mole) 10 g
- chloroforme (0,03 mole) 6 cm^3

Le produit cyclopropanique dichloré est séparé par distillation : pds : 10 g, rendement : 65 %

Cis-méthyl-1 (méthyl-1' dichloro-2'2' cyclopropyl)-4 cyclohexane

Constantes physiques

$Eb_{0,01}$ = 67-70°C ; n_D^{20} = 1,4909 ; $(\alpha)_D$ = 0

Analyse : $C_{11}H_{18}Cl_2$, Calc. % : C 59,73 H 8,14 Cl 32,12
Tr. : 59,83 8,12 31,96

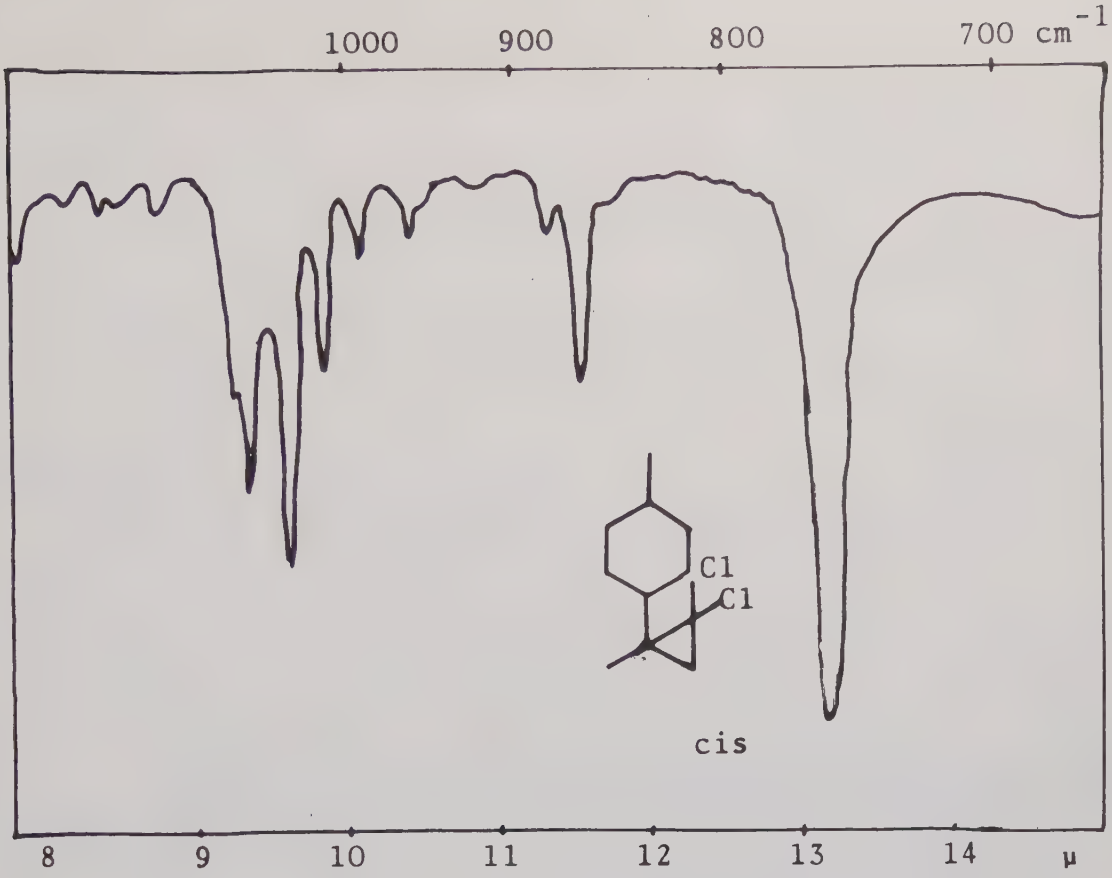
Spectrométrie de masse

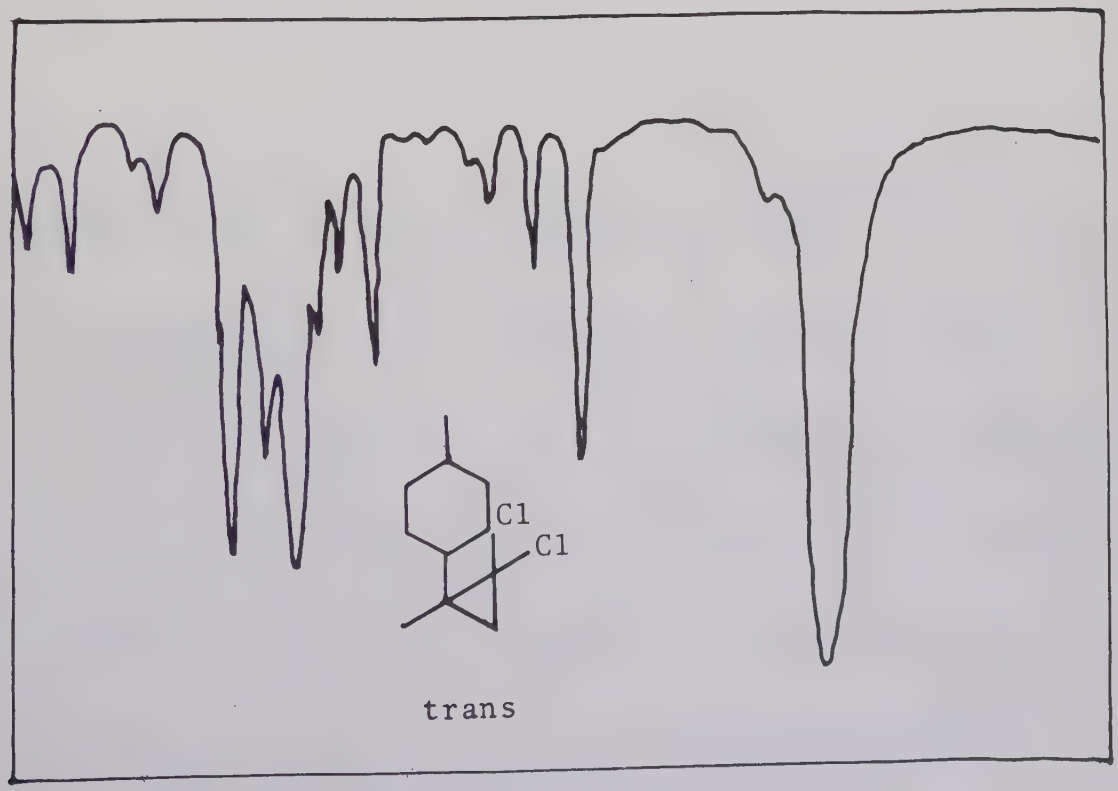
On note le pic moléculaire à m/e = 221

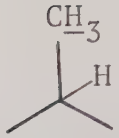
Infrarouge

Le spectre infrarouge présente :

- plusieurs bandes à 1020-1050 cm^{-1} et à 865 cm^{-1} (cyclopropane)
- une bande à 760 cm^{-1} (C-Cl)


1000
900
800
700 cm-1
Cl
Cl
cis
8
9
10
11
12
13
14
μ

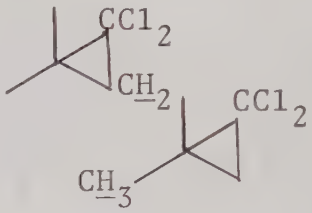

Cl
Cl
trans



Résonance magnétique nucléaire

- 1 doublet centré à 1 ppm (J = 6,5 Hz)

Comme nous l'avons déjà signalé ce doublet est bien résolu dans le cas des isomères cis.



- 1 singulet à 1,15 ppm (2 protons)
- 1 singulet à 1,25 ppm (3 protons)

2°) *Addition de* $:CBr_2$

La réaction d'addition du dibromocarbène au cis-p-menthène-8 met en jeu les réactifs suivants :

- alcool butylique tertiaire	100 cm^3
- potassium	4 g
- cis p-menthène-8	9,6 g
- bromoforme	7 cm^3

Le produit cyclopropanique dibromé est séparé par distillation : Pds : 15 g , rendement : 65 %

Cis-méthyl-1 (méthyl-1' dibromo-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexane

Constantes physiques

$Eb_{0,02}$ = 100-102°C ; n_D^{20} = 1,5292 ; $(\alpha)_D$ = 0

Analyse : $C_{11}H_{18}Br_2$, Calc. % : C 42,58 H 5,80 Br 51,61
Tr. : 42,63 5,77 51,53

Spectrométrie de masse

On note le pic moléculaire à m/e = 310

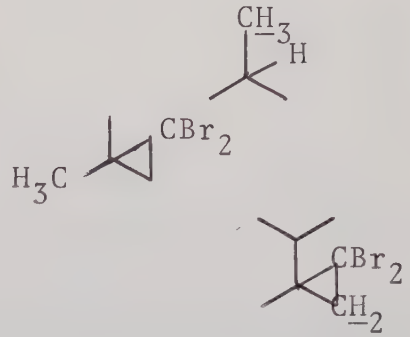
Infrarouge

Le spectre infrarouge présente :

- plusieurs bandes à 1010-1050 cm^{-1} et 865 cm^{-1} (cyclopropane)
- une bande à 695 cm^{-1} (C-Br)

Résonance magnétique nucléaire

- 1 doublet centré à 1ppm (J = 6,5 Hz)
- 1 singulet à 1,30 ppm (3 protons)
- 1 singulet à 1,36 ppm (2 protons)



On constate que les protons cyclopropaniques sont davantage déblindés dans le cas du dibromé par rapport au dichloré

B - *TRANS p-MENTHENE-8*

1°) Addition de :CCl_2

La réaction d'addition du dichlorocarbène au trans p-menthène-8 met en jeu les réactifs suivants :

- alcool butylique tertiaire	50 cm^3
- potassium	2 g
- trans-p-menthène-8	5 g
- chloroforme	3 cm^3

Le produit cyclopropanique dichloré est séparé par distillation. Pds : 4,3 g ; rendement : 54 %

trans-méthyl-1 (méthyl-1' dichloro-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexan

Constantes physiques

$Eb_{0,02} = 75°$; $n_D^{20} = 1,4865$; $(\alpha)_D = 0$

Analyse : $C_{11}H_{18}Cl_2$, Calc. % : C 59,73 H 8,14 Cl 32,12
Tr. : 59,69 8,10 31,97

Spectrométrie de masse :

On note le pic moléculaire à m/e = 221

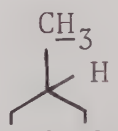
Infrarouge

Le spectre infrarouge présente :

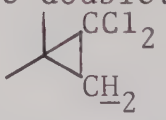
- plusieurs bandes à 1000-1050 cm^{-1} et 865 cm^{-1} (cyclopropane)
- une bande à 760 cm^{-1} (C-Cl)

Résonance magnétique nucléaire

- 1 doublet centré à 0,92 ppm (J = 5 Hz)

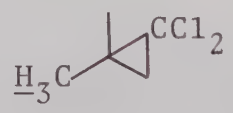


Comme nous l'avons déjà signalé ce doublet est mal résolu dans le cas des isomères trans.



- 1 singulet à 1,15 ppm (2 protons)

- 1 singulet à 1,22 ppm (3 protons)

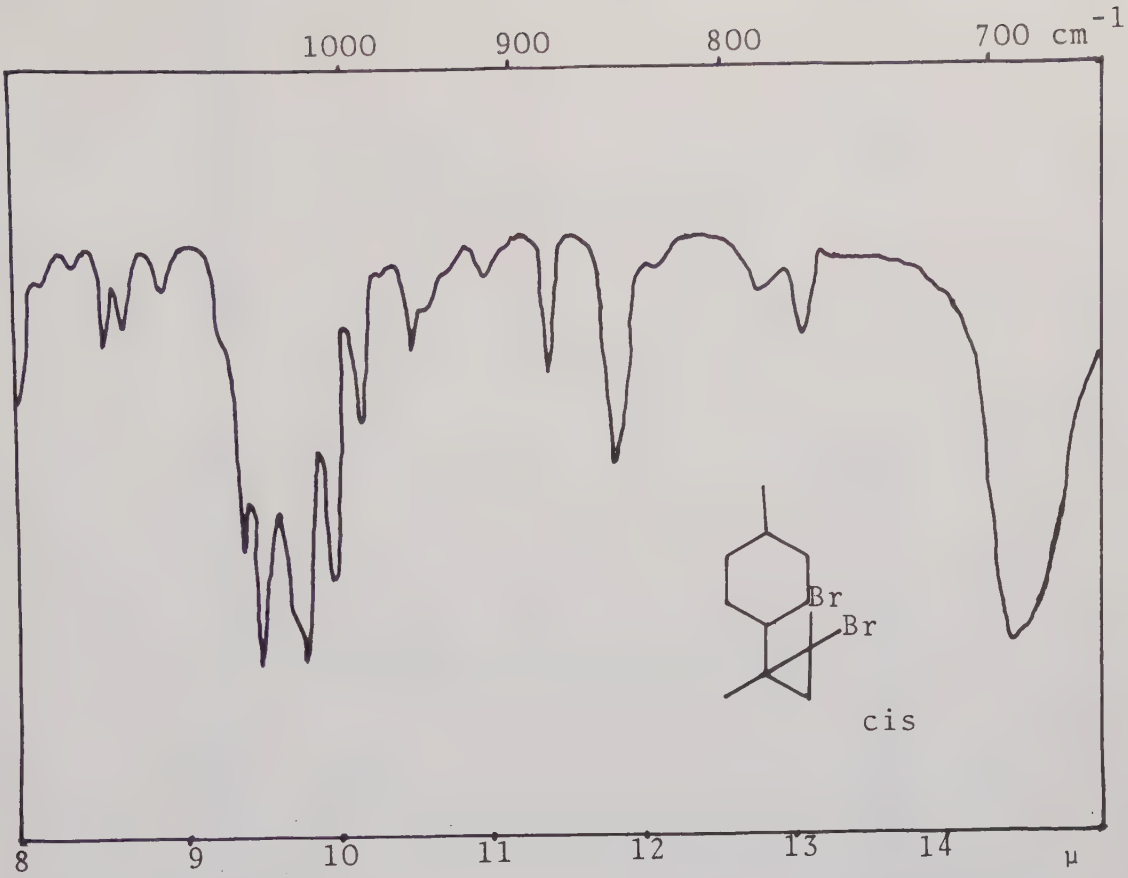


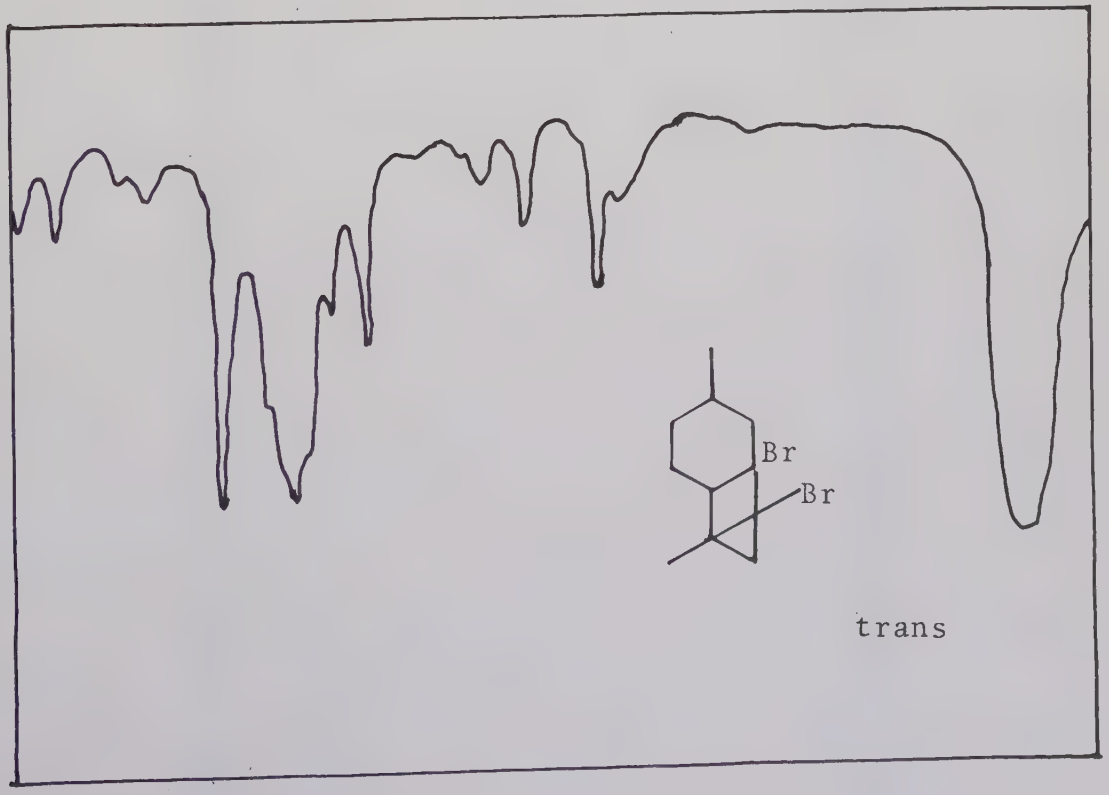
2°) *Addition de* $:CBr_2$

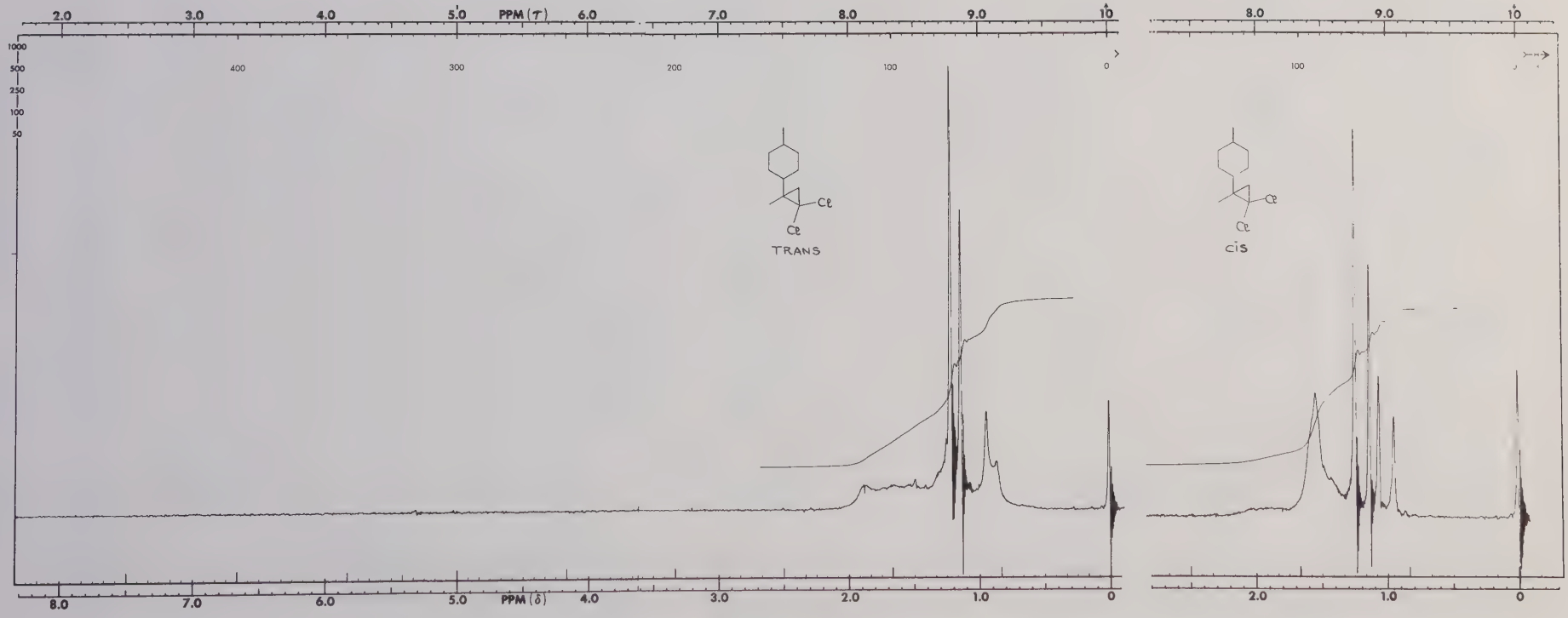
La réaction d'addition du dibromocarbène au trans p-menthène-8 met en jeu les réactifs suivants :

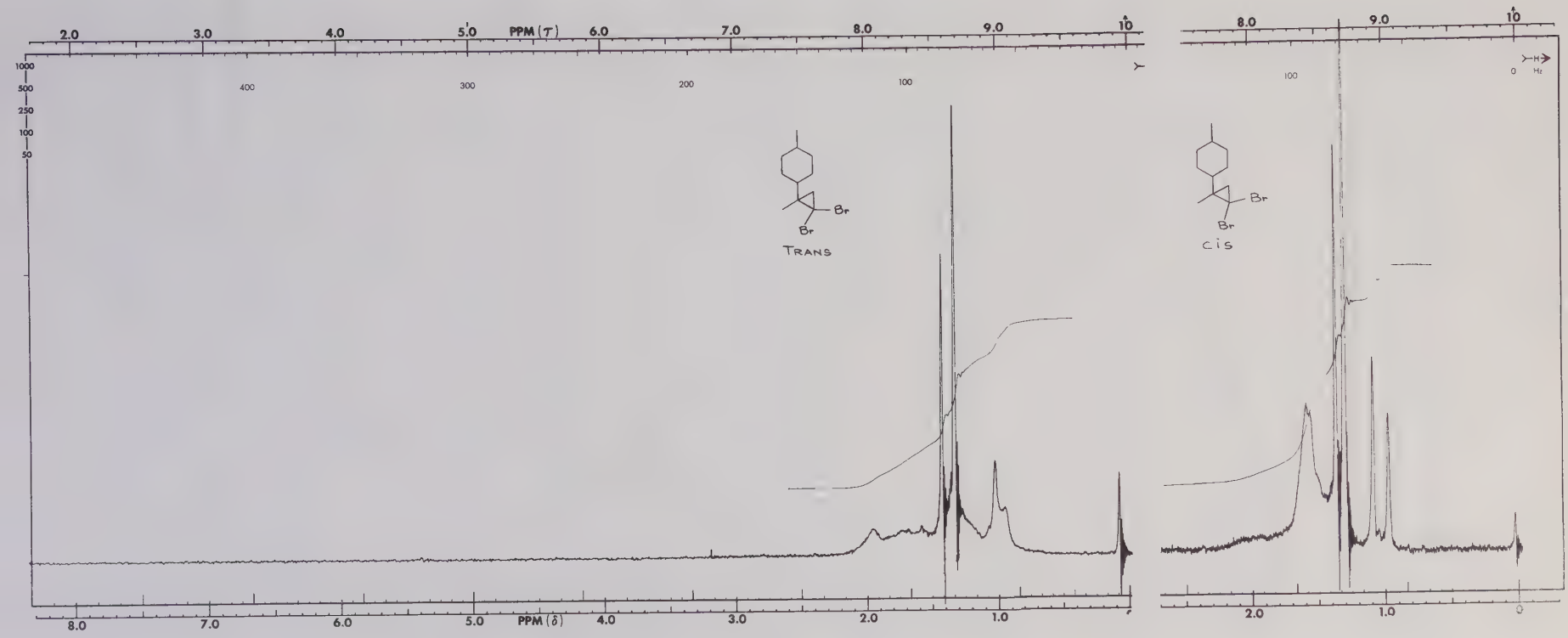
- alcool butylique tertiaire	50 cm^3
- potassium	2 g
- trans-p-menthène-8	5 g
- bromoforme	4 cm^3

Le produit cyclopropanique dibromé est séparé par


1000
900
800
700 cm-1
Br
Br
cis
8
9
10
11
12
13
14
μ


Br
Br
trans


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Cℓ
Cℓ
TRANS
8.0
9.0
10
100
Cℓ
Cℓ
cis
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0
2.0
1.0
0


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
Br
Br
TRANS
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
8.0
9.0
10
100
0
Hz
Br
Br
cis
2.0
1.0
0

distillation. Pds = 7,5 g , rendement = 67 %

Trans-méthyl-1 (méthyl-1' dibromo-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexan

Constantes physiques

$Eb_{0,02}$ = 92-94°C ; n_D^{20} = 1,5243 ; $(\alpha)_D$ = 0

Analyse : $C_{11}H_{18}Br_2$, Calc. % : C 42,58 H 5,80 Br 51,61
Tr. : 42,59 5,83 51,57

Spectrométrie de masse

On note le pic moléculaire à m/e = 310

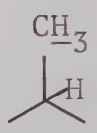
Infrarouge

Le spectre infrarouge présente :

- plusieurs bandes à 1000-1050 cm^{-1} et 865 cm^{-1} (cyclopropane)
- une bande à 690 cm^{-1} (C-Br)

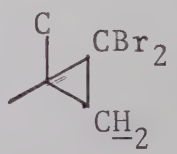
Résonance magnétique nucléaire

- 1 doublet centré à 0,9 ppm (J = 5 Hz)



- 1 singulet à 1,25 ppm (3 protons)

- 1 singulet à 1,34 ppm (2 protons)



REDUCTION DES ADDUITS DIHALOGENES

L'hydrogénation catalytique d'un dérivé cyclopropaniqu dichloré a été réalisée en présence de nickel de Raney et de pota se alcoolique (18). Cependant la réaction est accompagnée d'une hydrogénolyse du cycle en C_3. Cette méthode appliquée aux adduits

dichlorés n'ayant donné aucun résultat, aussi avons nous choisi la réduction par action du sodium sur le méthanol aqueux (18).

MODE OPERATOIRE

Dans un ballon à 4 tubulures latérales équipé d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux, le produit cyclopropanique dihalogéné (0,04 mole) en solution dans 40 cm^3 d'éther est introduit. Dans la solution éthérée refroidie par un bain de glace et fortement agitée on ajoute simultanément :

- 18 g (0,80 at.g) de sodium par petits fragments (5 fois la quantité théorique)
- 100 cm^3 de méthanol aqueux obtenu en ajoutant 10 cm^3 d'eau à 300 cm^3 de méthanol.

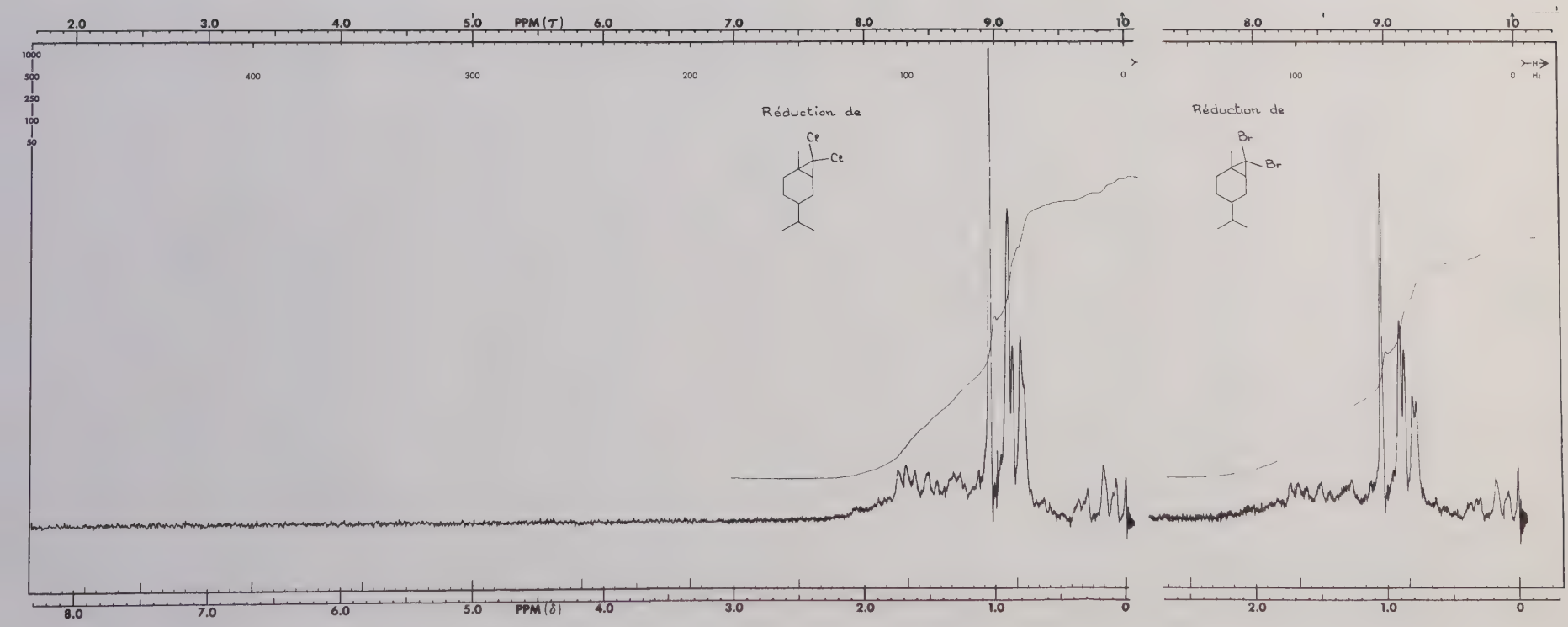
La réaction est maintenue sous vive agitation jusqu'à ce que tout le sodium ait réagi. On ajoute alors 50 cm^3 d'eau, puis le produit est extrait à l'éther. La solution séchée sur Na_2SO_4 est finalement distillée. Le produit isolé est identifié par ses constantes physiques, ses spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire ainsi que par chromatographie en phase gazeuse au produit cyclopropanique non substitué correspondant au produit dihalogéné de départ.

RESULTATS

1°) Dérivés du carvomenthène

Les produits de réduction du méthyl-1 dichloro-2,2 isopropyl-5 bicyclo [4.1.0] heptane, 5 :

Eb_{22} = 80-82°C ; n_D^{20} = 1,4552


2.0
3.0
4.0
5.0
PPM (τ)
6.0
7.0
8.0
9.0
10
1000
500
250
100
50
400
300
200
100
0
Réduction de
Ce
Ce
8.0
9.0
10
100
0
Hz
Réduction de
Br
Br
8.0
7.0
6.0
5.0
PPM (δ)
4.0
3.0
2.0
1.0
0
2.0
1.0
0

ainsi que du méthyl-1 dibromo-2,2 isopropyl-5 bicyclo[4.1.0] heptane, 6 .

Eb_{22} = 75-81° ; n_D^{20} = 1,4565

sont identifiés à un mélange de cis et trans-méthano-1,2 p-menthan

2°) *Dérivés du p-menthène-2*

Les produits de réduction du dichloro-2,2 isopropyl-4 méthyl-7 bicyclo [4.1.0] heptane, 7 :

Eb_{22} = 80-83°C ; n_D^{20} = 1,4583

et du dibromo-2,2 isopropyl-4 méthyl-7 bicyclo[4.1.0] heptane, 8 :

Eb_{23} = 82°C ; n_D^{20} = 1,4588

sont identifiés aux méthano-2,3 p-menthanes

3°) *Dérivés du cis p-menthène-8*

Les produits de réduction des cis-méthyl-1 (méthyl-1' dichloro-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexane, 9 :

Eb_{22} = 83°C ; n_D^{20} = 1,4552

et cis-méthyl-1 (méthyl-1' dibromo-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexane, 11.

Eb_{22} = 84°C ; n_D^{20} = 1,4553

sont identifiés au méthano-8,9 cis p-menthane

4°) *Dérivés du trans p-menthène-8*

Les produits de réduction des trans-méthyl-1 (méthyl-1 dichloro-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexane, 10 :

Eb_{22} = 82°C ; n_D^{20} = 1,4515

et trans-méthyl-1 (méthyl-1' dibromo-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexane, 12 :

Eb_{22} = 80°C ; n_D^{20} = 1,4512

sont identifiés au méthano-8,9 trans p-menthane.

TROISIEME PARTIE

HYDROGENOLYSE DES METHANO-1,2 ET METHANO-8,9 p-MENTHANES

Les dérivés cyclopropaniques sont beaucoup plus réactifs que les hydrocarbures à chaîne ouverte. La tension du cycle en C_3 paraît responsable de cette modification de réactivité. Certaines réactions observées sont comparables à celles d'une double liaison, le résultat étant une ouverture du cycle par rupture d'une liaison C-C pour donner un composé saturé.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'hydrogénolyse des dérivés cyclopropaniques. La liaison rompue est en général celle reliant les atomes de carbone les moins substitués. Ainsi, plus le cyclopropane est substitué, plus la réaction d'hydrogénolyse sera difficile. Le spiropentane s'hydrogénolyse dans des conditions douces (24) tandis que les dialkyl-1,1 cyclopropanes sont particulièrement résistants à l'ouverture du cycle (23). Le diéthyl-1,1 cyclopropane nécessite une température et une pression élevées (150°C, 140 kg/cm^2). Cependant, la présence de substituants phényle ou vinyle accroît la facilité d'hydrogénolyse (25) par rupture de la liaison adjacente au groupe activant (26). Cette méthode peut être intéressante pour synthétiser des dérivés méthyl alkyl gem-disubstitués par hydrogénolyse du cyclopropane intermédiaire (27).

Dans ces conditions, nous nous sommes proposés d'effectuer des essais d'hydrogénolyse sur le méthano-1,2 p-menthan et sur les méthano-8,9 cis et trans-p-menthanes.

Indiquons qu'une méthode générale d'hydrogénolyse a été longue à mettre au point en raison de la très faible réactivité du méthano-1,2 p-menthane. Dans des conditions sévères de température (150°C) et de pression (140-160 kg/cm^2) en présence de catalyseurs tels que le nickel de Raney ou le charbon palladié à 10 % le pourcentage de produit hydrogénolysé est faible même après plusieurs jours de réaction. Dans les mêmes conditions les méthano-8,9 cis et trans-p-menthanes sont plus réactifs. Cependant,

l'ouverture du cycle en C_3 n'est pas totale et la séparation des produits ne peut être réalisée que par chromatographie préparative Dans ces conditions, la méthode perd de son intérêt pour la synthèse.

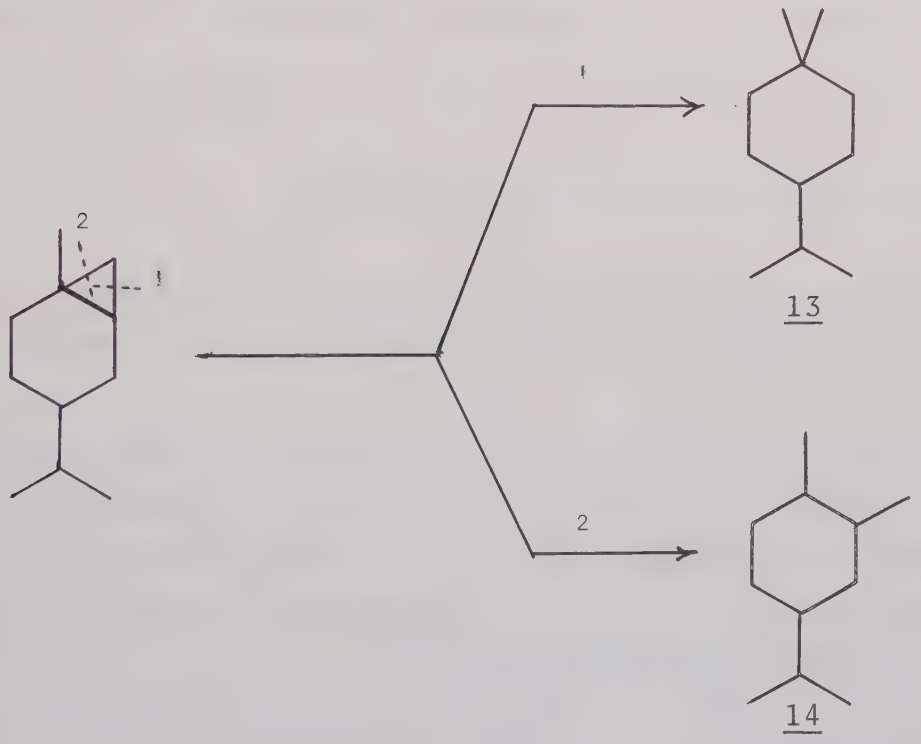
Nous nous sommes alors préoccupés de modifier les conditions de la réaction pour que la rupture de la liaison C-C soit totale. Nous avons utilisé comme catalyseur d'hydrogénolyse l'hydroxyde de palladium déposé sur charbon de Mallinckrodt selon la méthode de HISKEY et NORTHROP (28).

PREPARATION DU CATALYSEUR

Dans un ballon de 1 litre à 4 tubulures, 23 g de charbon de Mallinckrodt sont introduits puis, en agitant très rapidement, 10 g de chlorure de palladium en solution dans de l'acide chlorhydrique dilué (14,3 cm^3 d'acide concentré dans 190 cm^3 d'eau). A ce mélange, 10,3 g de soude en pastilles sont ajoutés lentement en évitant que la température ne dépasse 80°C. On laisse l'agitation se poursuivre environ 1 heure, la température se maintenant à 60°C. Le mélange est ensuite traité par 2,2 g de bicarbonate de sodium, et agité 12 heures à température ambiant Filtrer ensuite le catalyseur sur verre fritté n° 4, puis laver avec 145 cm^3 d'eau distillée et finalement par un mélange de 145 cm^3 d'eau et 3 cm^3 d'acide acétique. Le catalyseur est séché sous vide à 65°C et conservé sous argon. Nous avons l'hydroxyde de palladium $Pd(OH)_2$ sur charbon de Mallinckrodt (20 % de Pd).

HYDROGENOLYSE DU METHANO-1,2 p-MENTHANE

Selon les conditions d'ouverture du cycle en C_3 du méthano-1,2 p-menthane, on peut attendre deux produits : le méthyl-1 p-menthane, 13 et le méthyl-2 p-menthane, 14.



Lorsque l'on soumet à l'action de l'hydrogène à pression atmosphérique, le mélange :

- Méthano-1,2 p-menthane 10 g
- Catalyseur 4 g
- Alcool éthylique absolu 60 cm^3

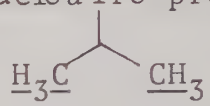
on constate, en mesurant le volume absorbé, qu'il faut plus de 36 heures pour atteindre le volume théorique d'hydrogène. Lorsque la réaction est conduite sous 100 à 120 kg/cm^2 d'hydrogène, le dérivé cyclopropanique a totalement réagi au bout d'une dizaine d'heures.

Après élimination du catalyseur par filtration et distillation du solvant, le produit est étudié en chromatographie en phase gazeuse, on observe 3 pics.

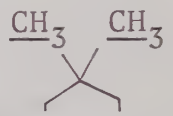
Par chromatographie préparative sur Carbowax 20M, on isole deux fractions :

la première fraction, correspondant au premier pic de chromatographie (75 %), est identifiée au méthyl-1 p-menthane, 13. En effet, son spectre de résonance magnétique nucléaire présente :

- 1 doublet centré à 0,89 ppm (J = 6 Hz)



- 2 singulets à 0,86 ppm et 0,90 ppm



la deuxième fraction, correspondant aux deuxième(8 %) et troisième pics (17 %) est identifiée au méthyl-2 p-menthane, 14. En effet :

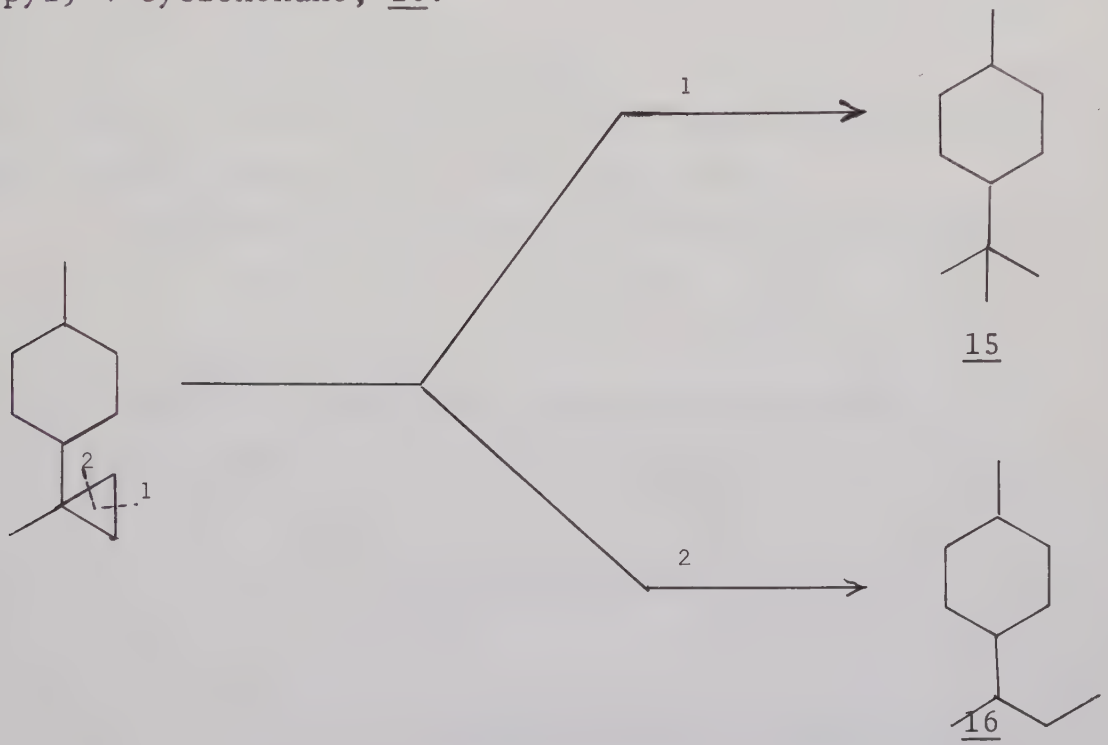
- en chromatographie en phase gazeuse les deux pics observés ont même temps de rétention que le produit de référence préparé par hydrogénation du diméthyl-1,2 isopropyl-4 benzène.

- le spectre de résonance magnétique nucléaire est identique à celui du produit de référence.

L'hydrogénolyse du méthano-1,2 p-menthane conduit à une ouverture entre les deux atomes de carbone les moins substitués pour 75 %, mais l'autre possibilité d'ouverture est également représentée pour 25 %. Ceci peut être dû au fait que les deux liaisons sont presque également substituées.

HYDROGENOLYSE DES METHANO-8,9 CIS ET TRANS p-MENTHANES

L'ouverture des méthano-8,9 cis et trans p-menthanes doit être plus facile, le cycle en C_3 étant seulement disubstitué. On peut s'attendre à la formation de deux produits : le méthyl-1 t-butyl-4 cyclohexane, 15 et le méthyl-1 (méthyl-1' propyl)-4 cyclohexane, 16.



Les essais réalisés en présence de nickel de Raney sous pression n'ont pas permis une ouverture totale. Nous avons donc utilisé comme catalyseur, l'hydroxyde de palladium déposé sur charbon de Mallinckrodt.

a) *Méthano-8,9 cis p-menthane*

- Dérivé cyclopropanique 4 g
- Catalyseur 2 g
- Alcool éthylique absolu 50 cm^3

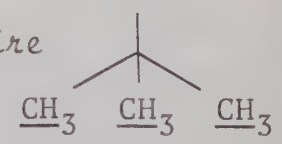
Après 48 heures de réaction à pression atmosphérique, le chromatogramme du produit présente deux pics d'égale intensité, le second correspondant au produit de départ. L'hydrogénolyse n'étant pas totale, le produit réactionnel précédent a été repris sous pression d'hydrogène (120 kg/cm^2). Dans ces conditions, le dérivé cyclopropanique a totalement réagi après quelques heures (vérification par chromatographie).

Après élimination du catalyseur et distillation, on obtient le cis méthyl-1 t-butyl-4 cyclohexane :

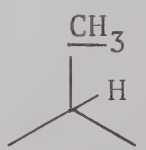
Eb_{25} = 78-80°C n_D^{20} = 1,4473

Spectre de résonance magnétique nucléaire

- 1 singulet à 0,85 ppm (9 protons)



- 1 doublet bien résolu centré à 0,88 ppm (J = 7 Hz)



b) *méthano-8,9 trans p-menthane*

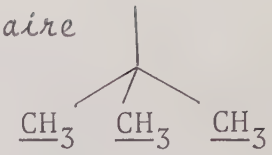
- Dérivé cyclopropanique 2 g
- Catalyseur 1 g
- Alcool éthylique absolu 25 cm^3

Après quelques heures sous 120 kg/cm^2 d'hydrogène, le produit cyclopropanique a totalement réagi. Par élimination du catalyseur et distillation, on obtient le trans méthyl-1 t-butyl-4 cyclohexane:

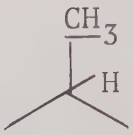
Eb_{25} = 75-78°C n_D^{20} = 1,4410

Spectre de résonance magnétique nucléaire

- 1 singulet à 0,85 ppm (9 protons)



- 1 doublet mal résolu centré à 0,88 ppm



Comme on pouvait le prévoir, l'ouverture du cycle en C_3 des méthano-8,9 cis et trans p-menthanes est relativement plus facile et, contrairement à ce qui a été observé dans le cas du méthano-1,2 p-menthane, la rupture est univoque. Ceci peut s'expliquer par le fait que le cycle à trois chainons est seulement 1,1-disubstitué.

QUATRIEME PARTIE

ETUDE EN SPECTROMETRIE DE MASSE DES METHANO-1,2 ET METHANO-8,9 p-MENTHANES

GENERALITES

Le premier stade de l'ionisation d'une molécule organique est l'enlèvement d'un électron sous l'impact d'un autre électron d'énergie donnée, émis par la source. L'apparition d'une charge positive et d'un radical confère à cette molécule une certaine instabilité ; de plus cet "ion-radical" a acquis une partie de l'énergie de l'électron extracteur, dont il aura tendance à se libérer en se scindant, soit pour donner un radical (neutre, donc non détecté) et un ion, soit pour donner un autre ion radical et une molécule (neutre, donc non détectée). La scission se fait d'autant plus facilement que le radical ou l'ion qui en découle est plus stable. Elle se fait préférentiellement à l'endroit où les liaisons sont les plus faibles.

$$M + e^- \longrightarrow M^{+\cdot} + 2\,e^-$$

$$M^{+\cdot} \longrightarrow A^+ \text{ (ion)} + B^\cdot \text{ (radical)} \quad \text{(I)}$$

$$M^{+\cdot} \longrightarrow C^{+\cdot} \text{ (ion-radical)} + D \text{ (molécule neutre)} \quad \text{(II)}$$

I - PERTE DU CARACTERE RADICALAIRE

I°) Par fragmentation

$$RX^{+\cdot} \longrightarrow X^+ + R^\cdot$$

2°) *Par capture intermoléculaire d'un autre radical*

$$X^{+}\cdot + R\cdot \longrightarrow X - R^{+}$$

favorisée par la présence d'un hétéroatome (phénomène extrêmement rare, sauf si R est un atome d'hydrogène).

II - PERTE D'UNE MOLECULE

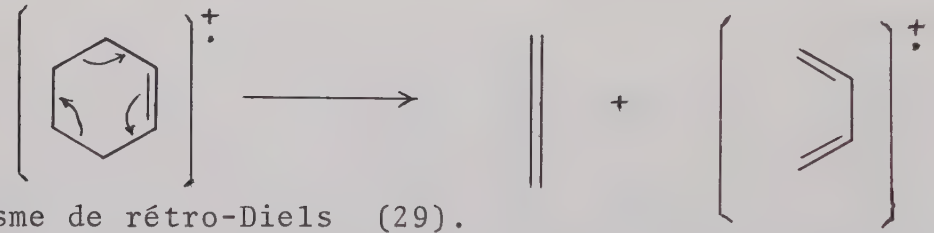
Elle peut se produire à partir d'un ion-radical ou d'un ion non radical ; la partie du nombre d'électrons est conservée.

$$MX^{+}\cdot \longrightarrow X^{+}\cdot + M$$

$$MX^{+} \longrightarrow X^{+} + M$$

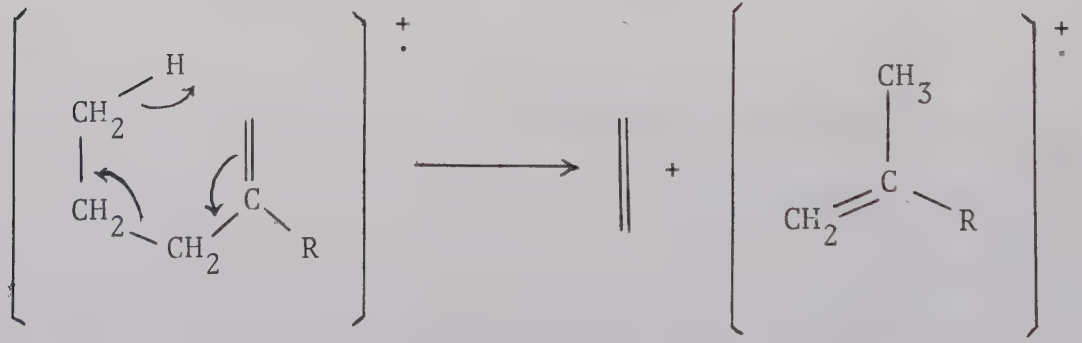
Deux mécanismes à ruptures compensées peuvent rendre compte de la formation d'un ion de ce type :

1°) *Sans réarrangement, simple push-pull électronique* :



Mécanisme de rétro-Diels (29).

2°) *Avec réarrangement d'un reste alcoyle ou d'un hydrogène* (30).



Remarque : dans une même filiation on n'observe généralement qu'une seule fois la perte d'un radical, les autres étapes donnant lieu au départ de molécules neutres.

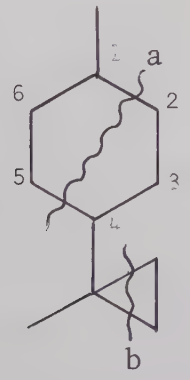
SPECTRE DE MASSE DU METHANO-8,9 p-MENTHANE

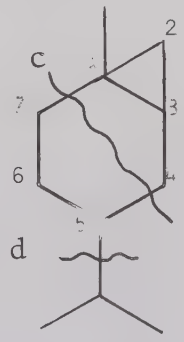
L'étude du spectre de masse entraîne les constantes suivantes :

- le pic moléculaire à m/e = 152 est de faible intensité, ce qui est en accord avec une tension dans la molécule introduite par la présence du cycle en C_3.

- le pic de base à m/e = 55 correspond au fragment C_4H_7 provenant de la rupture des liaisons les plus substituées du cycle en C_6 c'est-à-dire les liaisons 1-2 et 4-5 (selon a) avec déplacement d'un hydrogène.

- un départ important d'éthylène (M-28) est observé, provenant de la rupture du cycle en C_3 (selon b). Cette scission semblant caractéristique d'un cycle en C_3 disubstitué en 1,1.(31).

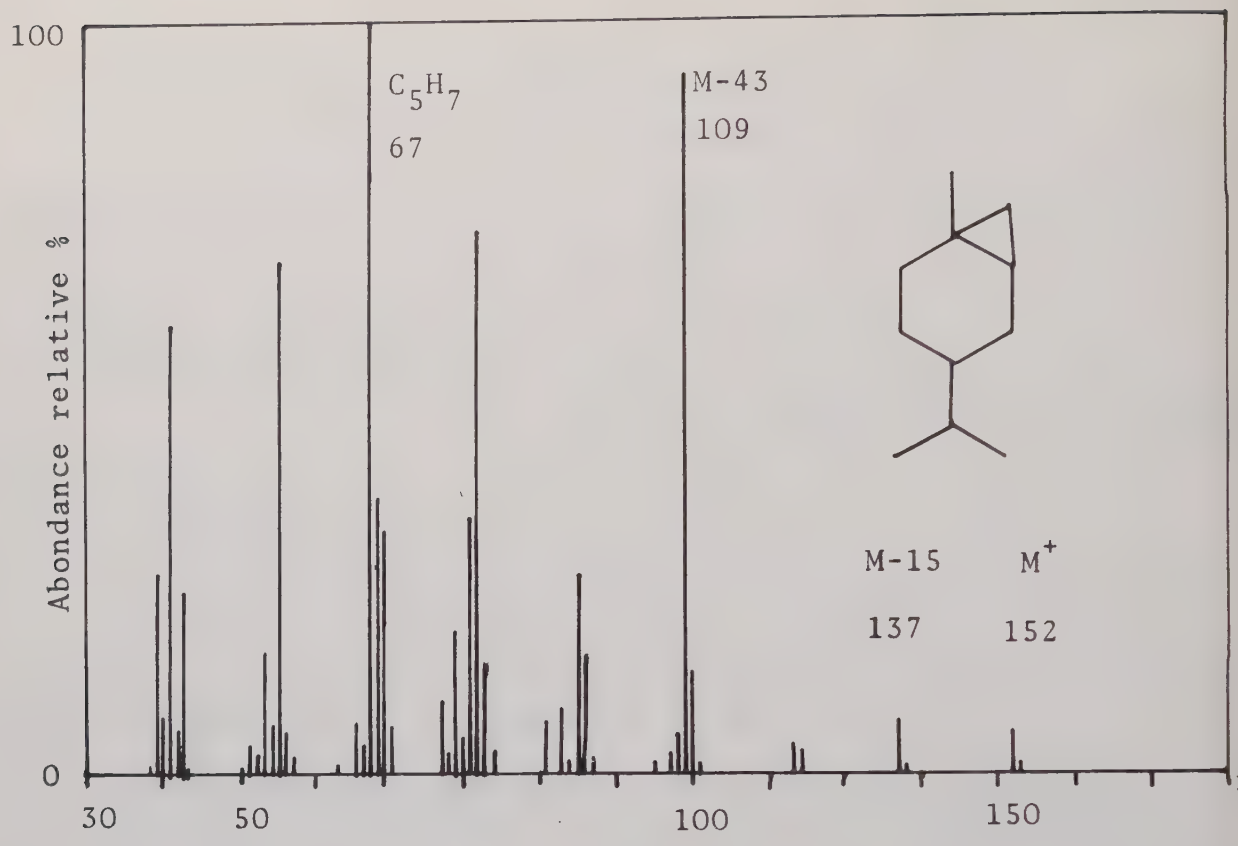


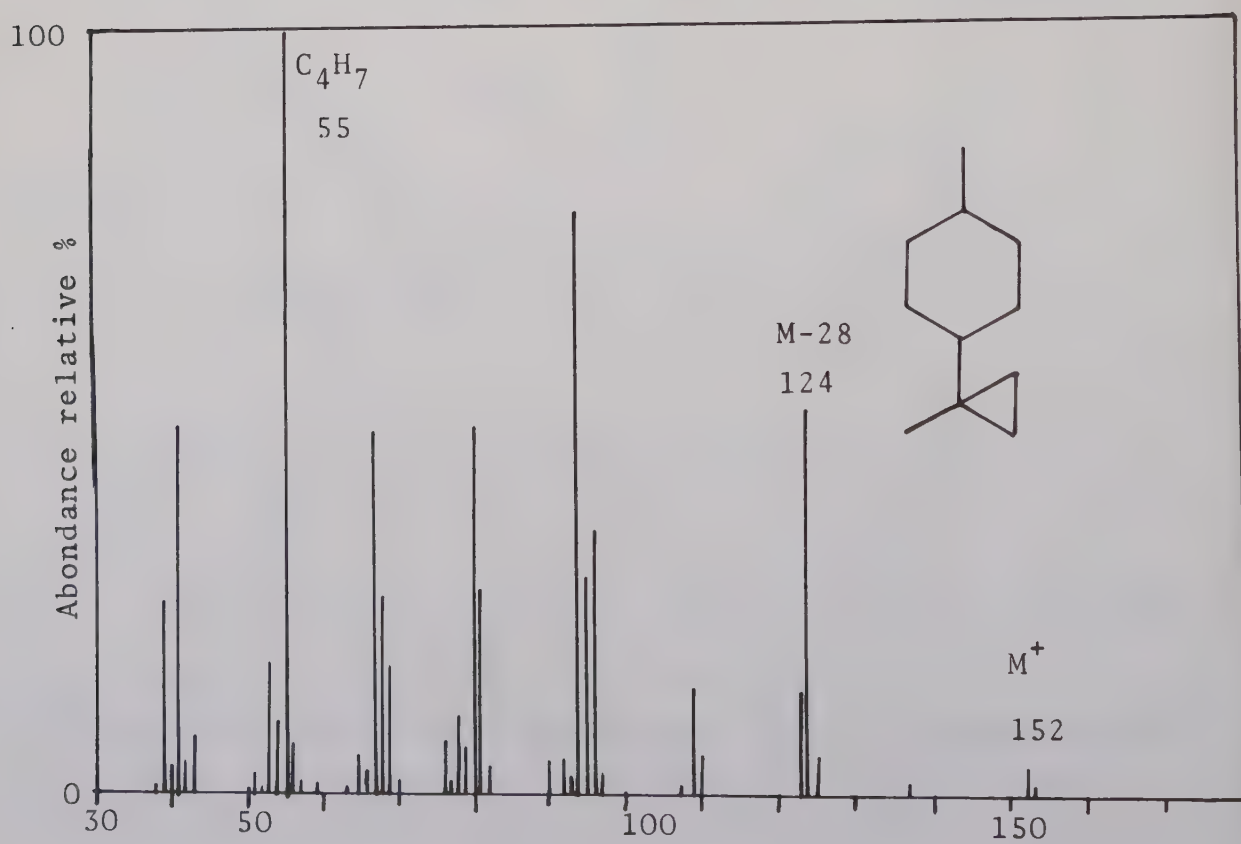


SPECTRE DE MASSE DU METHANO-1,2 p-MENTHANE

L'étude du spectre de masse entraîne les constatations suivantes :

- le pic de masse à m/e = 152 est de faible intensité, ce qui est dû à la tension de la molécule comme dans le cas précédent.


100
Abondance relative %
0
30
50
100
150
m/e
C_5H_7
67
M-43
109
M-15
137
M^+
152


100
Abondance relative %
0
30
50
100
150
m/
C_4H_7
55
M-28
124
M^+
152

- le pic de base est à m/e = 67 il correspond au fragment C_5H_7 issu de la rupture des liaisons 4-5 et 7-1 (selon c). La fragmentation a lieu préférentiellement sur la liaison 4-5 plutôt que 5-6 malgré qu'elles soient toutes deux également substituées. Le cycle à trois chainons se comportant comme une double liaison entraîne une rupture de la liaison en position allylique.

- on observe un départ de méthyle (M-15) et la perte du groupement isopropyle (M-43), (selon d).

- on ne constate aucun départ important d'éthylène contrairement au cas précédent.

En résumé, les pics de masse sont faibles dans les deux cas, en accord avec la tension du cycle cyclopropanique. La fragmentation apparaît différente selon la substitution. Dans le cas du méthano-8,9 p-menthane, on observe une perte importante d'éthylène ce qui confirme les hypothèses de fragmentation des dérivés cyclopropaniques (31) selon lesquelles un dérivé disubstitu en 1,1 fait apparaître un départ d'éthylène, contrairement aux dérivés disubstitués en 1,2.

RESUME ET CONCLUSIONS

Après avoir appliqué avec succès la réaction de SIMMONS-SMITH aux p-menthène-1, p-menthène-2 et p-menthènes-8 cis et trans, nous avons pu montrer, grâce à la résonance magnétique nucléaire et à la spectrographie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse, la présence des isomères possibles dans chacun des cas.

Pour le p-menthène-1, le produit cyclopropanique obtenu avec un rendement de 63 % contient les deux isomères en quantités comparables, aucun effet stérique n'intervenant pour la réaction de transfert de méthylène.

Le méthano-2,3 p-menthane est préparé à partir du p-menthène-2 avec un rendement de seulement 28 %. Cette faible valeur et le pourcentage différent des deux isomères peuvent s'expliquer par l'intervention des groupes méthyle et isopropyle. L'effet électronique d'une part, est beaucoup moins important que dans le cas précédent et, d'autre part, l'effet stérique peut être responsable des résultats observés.

Les cis et trans p-menthènes-8 ont une réactivité identique ; ils conduisent respectivement aux méthano-8,9 cis et trans p-menthanes avec un rendement de 63 %, identique à celui obtenu à partir du p-menthène-1. La structure des dérivés cyclopropaniques est confirmée par résonance magnétique nucléaire.

La réaction de SIMMONS-SMITH procédant par transfert de méthylène ne permet pas d'obtenir des produits substitués. Pour ces derniers, il est nécessaire de faire intervenir un carbène substitué. Cette méthode a été appliquée aux p-menthènes. Nous avons additionné les dichloro et dibromocarbènes et avons constaté que les rendements étaient, en général, supérieurs dans le cas des dérivés bromés par rapport à ceux observés pour les dichlorés.

A partir des dérivés dihalogénés, les méthodes physicochimiques n'ont pas permis la mise en évidence des isomères. Nous avons entrepris la réduction des produits cyclopropaniques dihalogénés. Celle-ci peut avoir lieu par l'hydrogène en présence d'un catalyseur et de potasse alcoolique. Cependant, la réduction est alors fréquemment compliquée par l'hydrogénolyse du cycle en C_3. Nous avons donc réduit les produits dihalogénés par l'hydrogène naissant obtenu par action du sodium sur le méthanol aqueux. Dans ces conditions, la présence de chacun des isomères a pu être confirmée par comparaison avec les produits obtenus par réaction de SIMMONS-SMITH.

L'hydrogénolyse des produits cyclopropaniques peut être une méthode de synthèse des dérivés disubstitués gem-méthyl-alkylés. En utilisant un catalyseur, l'hydroxyde de palladium sur charbon de Mallinckrodt, on obtient une hydrogénolyse complète. A partir du méthano-1,2 p-menthane, on isole un mélange de méthyl-1 isopropyl-4 cyclohexane et de méthyl-2 isopropyl-4 cyclohexane, tandis qu'à partir des méthano-8,9 cis et trans p-menthanes, les cis et trans méthyl-1 t-butyl-4 cyclohexane sont respectivement isolés. On confirme ainsi que la rupture de la liaison C-C la moins substituée a lieu préférentiellement.

COMPOSES NOUVEAUX PREPARES

Désignation	Eb°C/mmHg	d_4^{20}	n_D^{20}	$(\alpha)_D$
Méthano-1,2 p-menthane	84/23	0,837	1,4559	+42,45
Méthano-2,3 p-menthane	49-50/2	0,838	1,4571	+72,75
Méthano-8,9 trans p-menthane	80-83/20	0,848	1,4525	0
Méthano-8,9 cis p-menthane	84/20		1,4581	0
Méthyl-1 dichloro-2,2 isopropyl-5 bicyclo (4,1,0) heptane	75-76/0,5	1,083	1,4910	+54,12
Dichloro-2,2 isopropyl-4 méthyl-7 bicyclo (4,1,0) heptane	78-79/1	1,090	1,4883	+39,29
Méthyl-1 dibromo-2,2 isopropyl-5 bicyclo (4,1,0) heptane	95-103/0,05	1,472	1,5350	+37,33
Dibromo-2,2 isopropyl-4 méthyl-7 bibyclo (4,1,0) heptane	84-86/0,03	1,466	1,5281	+29,55
Trans méthyl-1 (méthyl-1' dichloro-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexane	75/0,02		1,4865	0
Cis méthyl-1 (méthyl-1' dichloro-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexane	67-70/0,01		1,4909	0
Trans méthyl-1 (méthyl-1' dibromo-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexane	92-94/0,02		1,5243	0
Cis méthyl-1 (méthyl-1' dibromo-2',2' cyclopropyl)-4 cyclohexane	102/0,02		1,5292	0

BIBLIOGRAPHIE

(1) W. KIRMSE, Carbene Chemistry, Academic Press, New-York, 1964, vol. 1, p. 235.

(2) E.L. ELIEL et N.L. ALLINGER, Topics in Stereochemistry, Interscience, New-York, 1968, vol. 3, p. 193.

(3) P.S. SKELL et R.C. WOODWORTH, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 4496.

(4) P.S. SKELL et A.Y. GARNER, J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 5430

(5) H.M. FREY, Proc. Roy. Soc., 1959, A 250, 409 et 1959, A 251, 575.

(6) H.M. FREY, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5947.

(7) G. EMSCHWILLER, C.R. Acad. Sci., 1929, 188, 1555.

(8) H.E. SIMMONS et R.D. SMITH, J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 5323.

(9) H.E. SIMMONS et R.D. SMITH, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 4256.

(10) E.P. BLANCHARD et H.E. SIMMONS, J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 1337.

(11) R.S. SHANK et H. SCHECHTER, J. org. Chem., 1959, 24, 1825.

(12) S.A. LIEBMAN et B.J. GUDZINOWICZ, Anal. Chem., 1961, p. 931.

(13) W. HUCKEL et W. TAPPE, Ann. Chem., 1939, 537, 125.

(14) J. COLONGE et E. DUROUX, Bull. Soc. chim., 1940 (5), 7, 459.

(15) G.J. ÖSTLING, J. chem. Soc., 1912, 101, 457.

(16) A.I. VOGEL, Practical Organic Chemistry, Longmans, Green and Co., London, 1948, p. 166.

(17) E. Von RUDLOV, Canad. J. Chem., 1963, 41, 1.

(18) W. Von E. DOERING et A.K. HOFFMANN, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 6162.

(19) A. GUETHER, Ann. Chem., 1862, 123, 121.

(20) J. HINE, N.W. BURSKE, M. HINE et P.B. LANGFORD, J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 1406.

(21) H. HOBERG, Ann. Chem., 1962, 656, 1.

(22) Organic Synthèses, Wiley, New-York, 1965, vol. 45, p. 33.

(23) R.W. SHORTRIDGE, R.A. CRAIG, K.W. GREENLEE, J.M. DERFER et C.E. BOORD, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 946.

(24) V.A. SLABET, J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 475.

(25) R.W. KIERSTEAD, P.P. LINSTEAD et B.C.L. WEEDON, J. chem. Soc., 1952, p. 3610.

(26) M.T. WUESTHOFF et B. RICKBORN, J. org. Chem., 1968, 33, 1311.

(27) S.I. KROMOV, G.P. KOCHNOVA, O.I. GUSEVA et E.S. BALENKOVA, Neftekhimiya, 1966, 6, 809 - Chem. Abstr. 1967, 66, 104733v.

(28) R.G. HISKEY et R.C. NORTHROP, J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 4798.

(29) H. BUDZIKIEWICZ, J.I. BRAUMAN et C. DJERASSI, Tetrahedron, 1965, 21, 1855.

(30) F.W. Mc LAFFERTY, Anal. Chem., 1959, 31, 2072.

(31) C. GUERAUD, Thèse de Doctorat en Chimie, mention chimie organique, Bordeaux, 1968.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION

Plan

GENERALITES SUR LA SYNTHESE DES DERIVES CYCLOPROPANIQUES.. 1

I - Réaction d'élimination 3
II - Réaction d'addition 4
III - Réaction de transfert 8

GENERALITES SUR LA REACTION DE SIMMONS-SMITH 9

TECHNIQUES ET MODE OPERATOIRE 15

I - Techniques générales 17
II - Mode opératoire 19

PREMIERE PARTIE

APPLICATION DE LA REACTION DE SIMMONS-SMITH AUX p-MENTHENES 23

CHAPITRE I - Partie théorique 25

CHAPITRE II - Partie expérimentale 32
I - Carvomenthène 32
II - p-menthène-2 37
III - p-menthènes-8 cis et trans 42

DEUXIEME PARTIE

ADDITION DES DIHALOGENOCARBENES AUX p-MENTHENES 49

Généralités 51

CHAPITRE I - Partie théorique 54
CHAPITRE II - Partie expérimentale 62
Préparation du t-butylate de potassium 62
Préparation générale d'un adduit dihalogéné 63
I - Carvomenthène 63
1°) Addition de $:CCl_2$ 63
2°) Addition de $:CBr_2$ 67

II - p-menthène-2 68
1°) Addition de $:CCl_2$ 68
2°) Addition de $:CBr_2$ 70

III - p-menthènes-8 72
A - cis-p-menthène-8 72
B - trans-p-menthène-8 75

Réduction des adduits dihalogénés 80
Mode opératoire 81
Résultats 81
1°) Dérivés du carvomenthène 81
2°) Dérivés du p-menthène-2 83
3°) Dérivés du cis-p-menthène-8 83
4°) Dérivés du trans-p-menthène-8 83

TROISIEME PARTIE

HYDROGENOLYSE DES METHANO-1,2 ET METHANO-8,9 p-MENTHANES 85

préparation du catalyseur 88

Hydrogénolyse du méthano-1,2 p-menthane 89
Hydrogénolyse des méthano-8-9 cis et trans p-menthanes .. 91

QUATRIEME PARTIE

ETUDE EN SPECTROMETRIE DE MASSE DES METHANO-1,2 ET METHANO-8,9 p-MENTHANES 95

Généralités 97
Spectre de Masse du méthano-8,9 p-menthane 99
Spectre de Masse du méthano-1,2 p-menthane 99

RESUME ET CONCLUSIONS 103

BIBLIOGRAPHIE

Vu et approuvé :
Bordeaux, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. VALADE